(11)特許出與公爾森丹 特別2002—303980 (P2002—303980A)	43)公開日 平成14年10月18日(2002,10,18)
(12) 公開特許公報(A)	(43) 公園
19)日本国特群庁(J ど)	

GO3F 7/039 601 2H025 CO8F 20/12 CO8F 20/12 4J100 GO3F 7/004 501 4J100 GO3F 7/004 501 4J100 H01L 21/07 502R 4J100 H01L 21/07 4J100 4J100	(51) Int.C.		420163	F.			f-13-1.(\$#)	(**
7/004 501 COSF 20/12 4J11 7/004 501 H01L 21/30 502R #YAMA BAMA BAMA BAMA OL (全 #YAMA BAMA BAMA OL (本 #YAMA BAMA BAMA BAMA OL (A) (10) RAMA OL (A)	G 0 3 F	7/039	601		620/2	601	2 H 0	2 5
7/004 5 0 1 G 0 3 F 7/004 6 0 1 R 21/027 H 0 1 L 21/30 6 0 2 R 中 体配2001 - 108627(P2001 - 108627(P201 - 108627(P2001 - 108627(P2001 - 108627(P2001 - 108627(P201 - 1086	C 08F	20/13			0/12		4 J J	0 0
#空間 未動求 関求項の数7 OL (全 特別2001-108627(P2001-108627)	G 0 3 F	1/004	501		7/004	501		
 特定2001 - 108627(P2001 - 108627) (71)出頭人 000005201 単点13年4月6日(2001.4.6) (72)発明者 静英 子 静岡 (東京 日本) 10.000 金地 第フィルム株式会社内 (72)発明者 促正 対き 静岡保御原部吉田町川匠4000金地 第フィルム株式会社内 (72)発明者 促正 対き 静岡保御原部吉田町川匠4000金地 第フィルム株式会社内 (72)発明者 に正 対き 静岡 (74)代理人 100105647 	H01L	21/021			1/30	602R		
株成12001 - 108627(P2001 - 108627) (71)出頭人 000005201 市立月東フイルム株式会社 神奈川陽用足所市中沿210路地 (72)発明者				審查請求	未開決。	未項の数7	0L (<u>\$</u>	SS (E)
第14年	1)出風器		特区2001-108627(P2001-108627)	(1)田間(102500000			
藤森 子 静岡県徳原郡吉田町川匠4000金地 東フイルム株式会社内 民玉 邦彦 静岡県徳原郡吉田町川匠4000毎地 東フイルム株式会社内 100105847 介型士 小栗 昌平 (外4名)	2) ALIME		平成13年4月6日(2001.4.6)		富士写真フ· 神奈川県南)	イルム株式会 足気市中間20	はいません	
静岡県徳原郡吉田町川原4000毎地 東フイルム株式会社内 民玉 邦彦 静岡県徳原郡吉田町川原4000毎地 東フイルム株式会社内 10010587 弁理士 小栗 昌平 (外4名)				(72) 発明者	百			
東フイルム株式会社内 民玉 寿命 静岡保健原都古田町川所4000番地 東フイルム株式会社内 10010587 弁理士 小栗 昌平 (外4名)					静岡海梯原	即吉田町川尻	4000番地	五十二
児玉 救途 静岡県徳原郡古田町川所4000毎地 東フイルム株式会社内 100105647 弁理士 小栗 昌平 (外4名)					東フイルム	朱式会社内		
静岡保健原郡古田町川所4000毎地 東フイルム株式会社内 100105647 弁理士 小粟 昌平 (外4名)			-	(72) 発明者	児玉 邦蘇			
真フイルム株式会社内 100105647 弁理士 小栗 昌平					野田県伊原	斯吉田町川成	4000番地	五十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二
100105647 护理士 小栗 昌平					東フイルム	朱式会社内		
古目				(74)代理人	100105647			
					护理士 小引	計	M44)	
							***	>超二月報告

(54) [発明の名称] ポン型フォトレジスト組成物

(67) [要約]

問題を改善し、更にハーフトーンの光適正にも優れたポ 【瞑題】 半導体デバイスの製造において、現像欠陥の ジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

含む、活性光線又は放射線の開射により敵を発生する化 【解決手段】 少なくとも (A1) スルホニウムのスル ホン敵塩化合物と(A 2)Nーヒドロキシイミドのスル ホネート化合物又はジスルホニルジアソメタン化合物を **する、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が** 合物、特定のラクトン構造を有する繰り返し単位を含有 増加する胡脂、を含有することを特徴とするポジ型フォ トフジスト超点物。

(特性請求の範囲)

8

(Region)

9 (A) 少なくとも (A1) スルホニウム のスルホン酸塩化合物と(A 2)Nーヒドロキシイミド のスルホネート化合物又はジスルホニルジアソメタン化 合物を含む、活性光線又は放射線の照射により敵を発生 の少なくともいずれかで安される基を有する繰り返し単 位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対する 容解性が増加する樹脂を含有することを特徴とするポジ **する化合物、(B) 下記一般式 (1−1) ~ (1−4)** 型フォトレジスト組成物。 翻水项1]

- 数式 (1-1)~ (1-4)中: Ri~ Biは同じでも 異なっていてもよく、水素原子、窒換基を有していても よい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基 を殺す。Ri∼Riの内の2つは、結合して頃を形成して

5.25.

1)~(pVI)で設される脂斑式炭化水業構造を含む 岳のうちの少なくとも 1 箱の基で保護されたアルカリ可 容性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とす (B) の樹脂が、更に下配一般式 (p 5 請求項1に配載のポジ型フォトレジスト組成物。 [請求項2]

一般式 (pl) ~ (pVl) 中: Rnは、メチル茲、エ ゲル猫、nープロピル猫、インプロピル茲、nープチル 数1~4個の、直倒もしくは分岐のアルキル払または個 とも1つ、もしくはRis、Risのいずれかは脂環式設化 は暗環式故化水葉基を扱し、但し、RハーRいのうち少 は、炭素原子とともに脂項式炭化水素基を形成するのに Raiのいずれかは段器数1~4個の、直載もしくは分岐 のアルキル基または脂環式数化水素基を殺す。RnnーR 25は、各々独立に、政察数1~4個の、直倒もしくは分 必要な原子団を表す。Rin~Rinは、各々独立に、模案 **環式炭化水紫基を殺し、但し、R11~R11のうち少なく** 段素数1~4個の、直倒もしくは分岐のアルキル基また Rss~Rssのうち少なくとも1つは暗斑式炭化水繋込を なくとも1つは脂肪式炭化水蒸基を設す。また、Rio、 核のアルキル孫または脂環式做化水素基を殺し、但し、 水紫蓝を設す。Ri1~Ri1は、各々独立に、水霖原子。 払、インプチル基またはsecープチル基を扱し、2 8 \$

【請求項3】 前記一般式 (p1) ~ (pV1) で扱さ 1) で安される基であることを特徴とする請求項2に配 れる暗環式炭化水素構造を含む器が、下配一般式(1 数のポジ型フォトアジスト組成物。 3

-2-

3

キシカルボニル基又はアシル基を表す。p、q、rは クロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコ あるいは、魔疫基を有していてもよい、アルキル基、シ てもよく、ヒドロキシ猫、ハロゲン原子、カルボキシ猫 アルキル基を表す。Rzo~Rzoは、同じでも異なってい 各々組立に、0叉は1~3の整数を表す。 **一般式 (11) 中、Rmは、風俠基を有していてもよい**

共項1から3のいずれかに記憶のポジ型フォトレジスト で表される繰り返し単位を含有することを物徴とする間 【請求項4】 制記 (B) の樹脂が、下記一般式 (a)

20

 \odot

原子又は水敷基を表す。Raa~Raaのうち少なくとも1 す。Ros~Rosiは、同じでも異なっていてもよく、水果 収集数 1 から 4 の関換もしへは非関換のアルキル基を数 一般式(a)中、Rは、水素原子、ハロゲン原子、又は

メトフジスト結成を。 を特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型フ 【請求項5】 更に(C)数対吸抑制剤を含有すること

のいずれかに钙素のボツ倒レキャワツスト哲長を 面活性剤を更に含有することを特徴とする間求項1~5 【請求項6】 (D)フッ素系及び/又はシリコン系界

のいずれかに記載のボジ型フォトフジスト組成物。 nmの過紫外線を用いることを特徴とする請求項1~6 [発明の詳細な説明] 【朋求項7】 「既光光として、故長150nm~220

13-

る。更に詳しへは、エキシャレーザー光を含む速紫外線 用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであ **セスやその旬のフォトファブリケーションプロセスに依** マイクロチップの製造等の超マイクロリングラフィプロ 多に囚するものためる。 **化したパターンを形成しらるボジ型フォトワジスト組成** 領域、特に250mm以下の被長の光を使用して高精料 【発明の属する技術分野】本発明は、超しSIや南容量

化学増幅系レジストは、通称2成分系、2. 5成分系 のスキシトフーガー光(XeCl、KrF、ArF母) 性制脂と上配低分子化合物を含有するものである。 3成分系の3個類に大別することができる。2成分系 られるものとして、化学増幅系レジストがある。一般に を用いることが検討されるまでになってきている。この 被長は益々短被化し、今では、遠紫外線の中でも短波接 めにフォトリングラフィーに用いられる腐光装置の使用 必要とされるようになってきた。その必要性を調たすた 合物を含有する。 3 成分系は光酸発生剤とアルカリ可格 はこうした 2 成分系に更に酸分解性基を有する低分子化 ともいう)を分子内に有する樹脂である。 2. 5成分系 ルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基 バインダー前間は、彼の作用により分解して、樹脂のア **剤という)とパインダー樹脂とを組み合わせている。脚** は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生 被長領域におけるリングラフィーのパターン形成に用い レミクロン以下の標準から成る超数語パターンの加工が ており、超しSI等の半導体基板の製造に於いてはハー 【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高め

â ä z 48 nmの光を用いる場合には適していても、ArFコ シアノ基を分子内に有する単風体を脂構式吸化水素基を ほか t ープトキシカルボニルオキシ基やp ーテトラヒド **たいる。 小のような意思としたは、アクリス版やメタク** 目的で脂類式歧化水素部位が導入された樹脂が提案され り、なお改善を要する点が多い。ArF光顔用のフォト 容度の劣化、パターンプロファイルの劣化等の問題があ するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス間 光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付別 キシケフーザーを光粼に用いるときは、木質的になお吸 敷されている。これらは、KrFエキシャレーザーの2 ロピラニルオキシ基を設分解基とする同様の組成物が提 リケーを用いたレジスト組成物が提案されている。 その に保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポ に勢に光垠 反の少ない ドロキウス チフンボのボリャー K r F は キシ ト フ ー ザ ー の 2 4 8 n m の 光 を 用 い る 場 合 らに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、 線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさ リル校というカルボン紋部位を有する単量体や未成基や レジスト組成物としては、ドライエッチング開性付与の 【0003】上記化学福福ポワジストは紫外線や遠紫外

> 有する単元体と共直合させた胡朋が挙げられる。 【0004】一方、前院アクリレート系革最体の原拠に

平10-207069号、特別平10-274852 位を合む股感応性化合物を用いたレジスト材料が記載さ 譲されたアルカリ可容性基と、そのアルカリ可容性基が 耐性を付与する方法も検討されている。また、特別平9 **脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主節** の未だ不十分な点が多く、改善が狙まれている。 度、解像力の向上、分子内に同時に脂肪族の環状歧化水 ルカリ現像彼に対する親和性や基板に対する密着性を向 れている。更に、これらの脂環式基を有する樹脂に、ア 殻により脱煙して、アルカリ可溶柱とならしめる構造単 - 161313号各公報には、脂環式基を含む構造で保 素基を含有することに起因する基板との密着性の改良等 含有する樹脂に起因する改良点が未だ存在し、更なる感 上のような技術でも、フォトレジスト組成物においては を導入した樹脂が、物閒平9-90637号公報、晩閒 上させる目的で叔水的な5員環又は6員環のラクトン基 -73173号、特M平9-90637号、特M平10 として間環式炭化水素部位を活用したドライエッチング 号、例開平10-239846号に記憶されている。以 (特に遠紫外線鳳光用フォトレジスト) 、 酸分解性基を

ロープ(未認光郎の表面が弱くなって穴があきはじめる に伴い、その協想な半導体の設計パターンは、0. 13 現象)が、殆生しないか、もしくは発生しにくいことを **らた。パーファーン館光適位とは、パーファーン位在ツ** フトマスクを用いた糯光を裏施した際に発生するサイド トーン露光遊性などの精特性を満足することはできなか ら、これまでの技術では、現像時の欠陥の低減、ハーフ ~0.35 μmの疫苗服長に通している。しかしなが 【0005】更に、近年、半導体チップの微細化の要求

[0006]

改善し、更にハーフトーン露光適正にも優れたボジ型フ は、半導体デバイスの製造において、現像欠陥の問題を **メトレジスト組成物を提供することにある。** 【鴉明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的

によって達成される。 とを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成 樹脂を用いることにより、本発例の目的が遺成されるこ した結果、特定の構造のラクトン構造を有する敵分解性 学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭度検討 【瞑題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化

ン化合物を含む、活性光線又は放射線の照射により酸を 4)の少なくともいずれかで扱される甚を有する繰り返 発生する化合物、(B)下記一般式(I — I)~(I — ミドのスルホネート化合物又はジスルホニルジアゾメタ ウムのメルホン股塩化合物と(A 2)N-ヒドロキシム 【0008】 (1) (A) 少なくとも (A1) スルホニ ઠ

特別2002-303980

ポン型フォトワシスト組成物。 する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とする し単位を含有する、酸の作用により分解しアルカリに対

[0009]

6

Raは同じでも異なっていてもよく、水素原子、直後高 て原を形成してもよい。 はアルケニル基を表す。 Ri~Riの内の2つは、結合し を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又 [0010] -放式 (I−1) ~ (I−4) 中: R:~

8

リ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴 合む基のうちの少なくとも1億の基で保護されたアルカ とする上記(2)に記載のポジ型フォトレジスト組成 (pl)~ (pVl)で表される脂環式歧化水素構造を [0011] (2) (B) の樹脂が、更に下記一般式

70 [0012] (化6)

1

G

-CH-Ris

٤

হ

2

<u>8</u>

基を投し、2は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を 独立に、段素数1~4個の、直顧もしくは分岐のアルキ に、木器原子、炭素数1~4個の、直倒もしくは分岐の 直倒もしくは分岐のアルキル基または脂項式炭化水茶基 素基を投し、但し、R11~R16のうち少なくとも1つは **基、nーブチル基、イソブチル茲またはsecープチル** 形成するのに必要な原子団を安す。Rus~Rusは、各々 ル基または脂環式炭化水素基を衰し、低し、Rい~Rい のうち少なくとも1つ、もしくはRis、Risのいずれか アルキル甚または脂環式炭化水素基を装し、但し、Rい の、直倒もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水 [0013] -放大 (p1) ~ (pV1) 中; Riilt, メチル猫、エチル猫、ロープロピル猫、インプロピル す。また、Rio、Rriのいずれかは炭素数1~4個の、 は脂環式炭化水茶基を投す。 R11~R11は、各々独立 ~R11のうち少なくとも1つは脂環式炭化水業基を表 を安す。R11~R11は、各々独立に、炭索数1~4個 間母式供化水紫葱を安す。

で安される脂環式炭化水業構造を含む基が、下配一般式 【0014】(3) 包配−数式(p1)~(pV1) (11) で表される基であることを特徴とする前配 (2) に配載のポジ型フォトレジスト組成物。

{0015}

€

2

1

ていてもよいアルキル基を投す。Rss~Rssは、同じで ルキル基、シクロアルキル苺、アルケニル苺、アルコキ [0016] 一般式 (II) 中、Raiは、置換基を有し カルボキシ基あるいは、置換基を有していてもよい、ア も異なっていてもよく、ヒドロキシ基、ハロゲン原子 p、q、rは、各々独立に、0叉は1~3の監教を表 シ基、アルコキシカルポニル基又はアシル基を費す。

(a) で安される繰り返し単位を含有することを特徴と **【0017】 (4) 前記 (B)の似盟が、下記一般式** ナる前記(1)から(3)のいずれかに記載のポジ型フ **ナトンジスト超点を**。

[0018]

a

ルキル基を表す。R31~R31は、同じでも異なっていて しよく、水霖原子又は水酸猛を表す。 R31~R34のうち [0019] ―松式 (a) 中、Rは、水繋原子、ハログ ン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非国換のア 少なくとも1つは水酸基を表す。

5ことを停放とする前記(1)~(4)のいずれかに記 [0020] (5) 更に (C) 酸ជ散ជ固剤を含有す 做のポジ型フォトレジスト組成物。

(D) フッ葉系及び/又はシリコン系界面括性 朝を更に含有することを特徴とする前配(1)~(5) のいずれかに配載のボジ型フォトレジスト組成物。 9

(1) 韓光光として、故長150nm~220nmの 遺業外線を用いることを特徴とする前配(1)~(6)

-9-

z

のいずれかに配載のポジ型フォトアジスト超収物。

[発明の実施の形態] 以下、本発明に使用する化合物に ついて詳細に説明する。

[0022] (1) (A1) スルホニウムのスルホン松 化合物 (光敬発生剤又は (A) 成分ともいう) >本発明 < (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する で用いられる (A) 成分は、(A1) スルホニウムのス **ラホン酸塩化合物と(A2)NITドロキシイミドのス ゥホネート化合物又はジスルホニルジアソメタン化合物** を各々少なくとも1種含有する混合物で構成される。

ム塩、芳香環を有さないスルホニム塩又はフェナシルス ルフォニウム塩構造を有する化合物等を挙げることがで (A1) の化合物としては、例えば、陌性光線又は放射 第の照射により敵を発生する、トリアリールスルホニウ

ともいう)とは、トリアリールスルホニウムをカチオン とする塩である。トリアリールスルホニウムカチオンの [0023] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生 レホニムカチオンが有する3つのアリール基は同一であ く、更に好ましくはフェニル基である。トリアリールス っても異なっていてもよい。各アリール基は、アルキル 岳(例えば炭素数1~15)、アルコキン基(例えば炭 韓数1~15)、ハロゲン原子、木殻基、フェニルチオ **塔を⑫後基として有してもよい。好ましい⑫換基として** げるトリアリールスルホニム塩(以下、酸発生剤(1) アリール基としてはフェニル基、ナフチル茲が好まし

4のアルコキン揺である。屋換茲は3つのアリール茲の は炭茶数4以上のアルキル基、炭茶数4以上のアルコキ うちのいずれか1つに置換していてもよいし、3つ全て シ基であり、最も好ましくはぃーブチル茲、段霖数1~ に貸換していてもよい。また奴換茲はアリール茲のp-位に個換していることが好ましい。

特問2002-303980

9

ロブタンスルホン酸アニオン、パーフロロオクタンスル 性器の分解遺度が向上し、臥度が優れ、また発生酸の拡 散性が制御され解像力が向上する。トリアリールスルホ ン、電子吸引性基で個換されたペンゼンスルホン酸であ ンスルホン酸アニオンであり、最も好ましくはパーフロ [0024] トリアリールスルホニウム塩のアニオンと してはスルボン酸アニオンでもり、好ましくは1位がフ ッ器原子によって型換されたアルカンスルホン数アニオ り、さらに好ましくは皮索数1~8のパーフロロアルカ ホン数アニオンである。これら用いることにより数分解 ルスルホニウム構造と結合し複数のトリアリールスルホ ニウム構造を有してもよい。虹子吸引性茲としては、フ アルコキシカルボニル茲、アシロキシ茲、アシル茲等を ッ森原子、塩素原子、臭素原子、ニトロ基、シアノ盐、 ニウム構造は、-S-等の連結基により他のトリアリ 9 2

[0025] 以下に、本発明で使用できるトリアリール スルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれらに限 挙げることができる。

(

⊜

特朋2002-303980

3

$$\left(\bigcirc \right)_{3}^{3}, cr_{3}co_{r} \qquad \left(\bigcirc \right)_{3}^{3}, cr_{5}(cr_{3})_{5}co_{r}$$

$$(i-1) \qquad \qquad (i-2)$$

$$\left(\left\langle \bigcirc \right\rangle \right)_{3}^{9}, \quad \operatorname{CF}_{8}(\operatorname{CF}_{2}), \operatorname{SO}_{3}.$$

$$(1-3)$$

$$+\bigcirc$$
₃5, α_3 50, $(+\bigcirc)_3$ 5, α_4 6 ϵ_3 50, $(.5)$

[化10]

 $\left(EiO - \bigodot \right)_3^2 \circ CF_3 | CF_2 | SF_2 | SO_2. \qquad BiO - \bigodot - S_1^+ CF_3 | CF_3 | CF_2 | SO_2.$ $0.161 \qquad \qquad \left(CF_3 | CF_2 | SO_2 | CF_3 | CF_3$ S_t CF₆(CF₃)500_r 110 S_t CF₆(CF₃)50_r (1-19)

酸発生剤 (II) ともいう) とは、次式 (II) で表される スルホニウムをカチオンとする塩である。 【0028】芳香環を有さないスルホニウム塩(以下、

[(611] [0029]

甚、最も好ましくは頂顱、分岐2-オキンアルキル基で キソアルキル基、アルコキシカルボニルメチル基、アリ 状2-オキソアルキル甚、アルコキシカルボニルメチル ル甚、ピニル基であり、更に好ましくは直観、分岐、環 ~Kanは、各々独立に、好ましくはアルキル塔、2-オ 素数1~30、好ましくは炭素数1~20である。R^{tb} R31としての芳香環を含有しない有機基は、一般的に放 原子を含有する芳香娘頭も包含するものである。R¹¹~ を含有しない有機基を表す。ここで芳香環とは、ヘテロ [0030]式中、R'10~R*1は、各々独立に、芳香頃

数 1~10の直顧又は分岐アルキル茲(例えば、メチル 分枝、環状のいずれであってもよく、好ましくは、段素 【0031】R**~R**としてのアルキル基は、直側、

> ô 30 シクロヘキシル基、ノルボニル基)を挙げることができ て更に置換されていてもよい。R**~R**のうち2つが 甚、エチル甚、プロピル甚、プチル甚、ペンチル甚)、 結合、あるいは歧素一段素2重結合を有する基が好まし から、R10~R30のうちいずれかしつが放棄ー放棄2頭 する基としては、アルキレン基(例えば、プチレン基、 んでいてもよい。RII~RIIの内の2つが結合して形成 結合して環構造を形成してもよく、環内に酸素原子、硫 ば炭素数1~5)、水殻基、シアノ基、ニトロ基によっ ルメチル蒸におけるアルコキシ基としては、好ましくは ことができる。 R16~R36としてのアルコキシカルボニ 政兼数3~10の原状アグキグ格(ツクロベンダグ基、 ベンチワン湖)や茶げるいとがたきる。 光反応性の観点 黄原子、エステル結合、アミド結合、カルボニル基を含 る。RコーRaiは、ハロゲン原子、アルコキシ島(例え ピル基、プチル基、ペンチル基)を挙げることができ 坂素数1~5のアルキル墓(メチル墓、エチル墓、プロ 鎖、分岐、環状のいずれであってもよく、好ましくは、 る。R**~R**としての2ーオキンアルキル掲は、直 上記のアルキル語の2位に>C=0を有する語を挙げる

50 ンとしては、スルホン酸アニオンであり、好ましくは1 【0032】芳香頭を有さないスルホニウム塩のアニオ

-1-

#

~16...としてのアルキル茲と同僚のものを挙げることが

ことができる。Rx及びRyとしてのアルキル高は、Ri。

你随2002-303980

3

ロ茲、シアノ盐、アルコキシカルボニル基、アシロキシ **アルカンスルホン位アニオンであり、最も好ましくはべ** 致分解性基の分解速度が向上し、脱度が優れ、また発生 品、アシル基等を挙げることができる。 −数式 (II) で 立がフッ察原子によって国換されたアルカンスルホン酸 **アニオン、粒子吸引性基で置換されたペンゼンスルホン** 致であり、さらに好ましくは段群数1~8のパーフロロ ソスルホン粒アニオンである。これら用いることにより 致の拡散性が制御され解像力が向上する。尚、電子吸引 生茲としては、フッ森原子、塩森原子、臭葉原子、ニト **ーフロロブタンスルホン設アニオン、パーフロロオクタ** 及される化合物のR**~R**の少なくともひとつが、一 役式 (11) で安される他の化合物のR10~R10の少なく

[0033]以下に、本務明で使用できる芳香環を有さ ないスルホニウム塩の具体例を示すが、本発明はこれら ともひとつと結合する構造をとってもよい。 こ限定されるものではない。 GF_3(GF_3)550gr CF_(CF_2)5O_F <u>=</u>

CF₆(CF₂)₂SQ₂-OF (CF) 300r

7,(CFJ),50g OF, 303

17 CF_1(CF_2)75Og

CF,50g

700 (11-12) CF3(CF2)35Og CF3(CF2),803. F3(CF2)303-CF,503.

5 (II-14) 75,(CF2),50g CF2(CF2),50g (113)

Sandyanianian OF₃(OF₂)30₃. (II-17)

CF_1(CF_2)390y-

(11-16)

(11-15)

(II-18)

Fact oct of Sos ¥3CF2-0-CF2CF2SO

CF,(CF2),50y (H-21) [0036] 活性光線又は放射線の照射により酸を発生 する、フェナシルスルフォニウム塩構造を有する化合物 とは、例えば、以下の一般式(III)で数される化合物 を挙げることができる。

[0037] [(17 4]

ルキル基、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。R 6.及びR1.6は、各々独立に、水禁原子、アルキル基、又 はアリール基を投す。Rx及びRyは、各々独立に、アル [0038] Rie~Rieは、各々独立に、水繋原子、ブ

化13

トル基、2-オキソアルキル基、アルコキシカルボニル 中のいずれか2つ以上、及びRxとRyは、それぞれ結合 メチル基、アリル基、又はピニル基を設す。Rie~Rie 子、硫質原子、エステル結合、アミド結合を含んでいて もよい。X-は、スルホン粒、カルボン酸、又はスルホ して環構造を形成しても良く、この環構造は、散器原 「ルイミドのアニオンを放す。

10のアルキル基、好ましくは、炭素数1~5の直鎖及 び分岐アルキル茲(例えば、メチル茲、エチル茲、直鎖 又は分岐プロピル基、直顧又は分岐プチル基、直倒又は 分岐ペンチル茲)、炭繋数3~8の環状アルキル茲(例 えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)を挙げる ことができる。Ris~Risとしてのアルコキン基は、直 質、分岐、環状のいずれであってもよく、例えば炭素酸 1~10のアルコキシ茲、好ましくは、投棄数1~5の 直債及び分岐アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エト キシ基、直側又は分岐プロポキシ基、直側又は分岐プト キシ基、直償又は分岐ペントキシ基)、炭素数3~8の 分岐、環状のいずれであってもよく、例えば段素数1~ シクロヘキシルオキシ基)を挙げることができる。好ま **更に好ましくはRioからReoの段素数の和が2~15で** 5.5。これにより、より溶剤溶解性が向上し、保存時に しくはRia~Raaのうちいずれかが直儺、分岐、環状ア **最状アルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、** 【0039】R·10~Ronとしてのアルキル私は、道傚、 ルキル基、又は直鎖、分岐、環状アルコキシ語であり、 ペーティクルの発生が抑制される。

5ことができる。アリール基としては、例えば、段繁数 6~14のアリール茲 (例えば、フェニル茲) を挙げる t、Rio~Rioとしてのアルキル茲と同様のものを挙げ 【0040】 Rs.及びRn.としてアルキル基について

できる。2ーオキソアルキル茲は、Rio~Rooとしての て形成する基としては、ブチレン基、ペンチレン基等を できる。アルコキシカルボニルメチル茲におけるアルコ 肉嬢のものを挙げることができる。 Rx及びRyが結合し キシ基については、Ris~Risとしてのアルコキシ茲と アルキル基の2位に>C=Oを有する基を挙げることが [0041] X-は、スルホン設アニオンであり、より 挙げることができる。

8) 等の屋換基で屋換されていてもよい。また、電子吸 引性茲としては、フッ霖原子、塩霖原子、臭霖原子、ニ に好ましくは段素数1~8のパーフロロアルカンスルホ **好ましくは I 位がフッ茶原子によって冒換されたアルカ** ンスルホン酸アニオン、又は粒子吸引性基で回換された **くンガンメケキン包ゃせる。 トラケンメラキン包レニギ** ンのアルカン部分は、アルコキシ茲(例えば炭禁数1~ トロ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アシロキ ン殻アニオンであり、特に好ましくはパーフロロオクタ ンスルホン設アニオン、最も好ましくはパーフロロブタ ニオンである。これら用いることにより飲分解性基の分 異辺度が向上し、 閻度が優れ、また発生酸の拡散性が関 ンステホン版アニオン、トリンロロメタンスルボン倣と シ茲、アシル茲特を挙げることができる。X-は、さら 8)、パーフルオロアルコキシ猫 (例えば炭群数1~

【0042】以下に、本発明で使用できるフェナシルス ルフォニウム塩構造を有する化合物の具体例を示すが、 本発明はこれらに限定されるものではない。 **与され解像力が向上する。**

[0043]

£ .

Ξ

cf;cf;o-cf;af;80;

30

(111-113) CF₃(CF₃)₃SO₃ CF3(CF2)3SO3 (11-16)

ルホネート化合物又はジスルホニルジアソメタン化合物 [0045] (2) (A2) Nーヒドロキシイミドのス (A2) のNIEドロキシイミドのスルホネート化合物

ミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

ö

[0046]

としては、例えば下記一般式(A 2 - 1)で表されるイ

(A2-1)

[0050] [4619]

(化18) れるが、これらに限定されるものではない。 [0049] キレン苺、アルケニレン苺、アリーレン菌を示す。 基、アリール甚を示す。Aは置換もしくは未置換のアル 【0048】具体例としては以下に示す化合物が挙げら 【0047】R***は関換もしくは未置換のアルキル ô

(12)

物開2002-303980

CF3(CF2)503

(A2-1-1)

Ö (A2-1-3) N-0-802-

N-0-502-(A2-1-4)

(A2-1-5)

O (A2-1-7) O (A2-1-6)

-12-

1=1

[0051] [K20]

2

助としては、例えば下記一般式 (A2-2) で教される ジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

[0052] (A2) のジスルホニルジアソメタン化合

基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。 具 【0054】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル 体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これら に限定されるものではない。 [0055] [{2 2] \$

Ê

(A1)の化合物、(A2)の化合物の中から、更に他

95直急%、より好ましくは10~90直量%、更に好 光敵発生剤中、5~95 重量%、より好ましくは10~ 也の光酸発生剤を併用してもよい。この場合、(A) 光 1)の化合物の含有量は、全(A)光酸発生剤中、5~ ましくは15~85<u>国</u>位%である。本発明の(A)光段 発生剤における (A2) の化合物の含有量は、全(A) [0058]また、本発明の(A)光啟発生剤は、更に くは5~40重量%、更に好ましくは5~35重量%で は、 (A) 光酸発生剤中、5~50重量%、より好まし 90重量%、更に好ましくは15~85重量%である。 [0057] 本発明の (A) 光酸発生剤における (A 致発生剤における他の併用できる光数発生剤の含有量 の光酸発生剤を選択して添加してもよい。

により分解して敵を発生する化合物の中で、特に有効に [0059] 上配併用可能な活性光線又は放射線の照射 用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル茲が置換した下記一般式 (PAG 1) で表されるオキサゾール誘導体又は一般式 (PAG 2) で表されるSートリアジン誘導体。

[0900]

[0063]

$$CI \leftarrow CH = CH - CO - CCO_3$$

$$CRACI - 1)$$

$$N - N$$

[0064]

[0065] (2) 下記一般式 (PAG5) で扱きれる ジスルホン誘導体又は一般式 (PAG8) で設されるイ ミノスルホネート誘導体。

Ar3-50,-50,-Ar4

[0067] 式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もし 示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるもので くは未屋袋のアリール芸を示す。具体例としては以下に はない。

[0068] [4227]

-S02-S02-

<u>5</u>

特別2002-303980

-502-502-

 r_3c $-so_2$ $-so_3$ $-cr_3$

(PAG5-5)

-so₂-so₂-(PAG5-6)

(PAG5-7)

S02-S02-(PAG5-8)

[0069] 【化28】

-soz-soz-20 $SO_2 - SO_2$

%、更に好ましくは0. 1~5 重量%の範囲で使用され 量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20質量 成物中の固形分を基準として、通常の、001~40点 【0070】これらの(A)光酸発生剤の添加量は、組

30 いとレジストの光吸収が高へなり十ぎ、プロファイバの ないと感度が低くなり、また添加量が40萬量%より多 ましくない。 節方や、 ノロカメ(冬にスーク) トージンが栄へなで学 (A) 光欧売生剤の添加量が、0.001重量%より少

れる上記(日) 欧の作用により分解しアルカリに対する 対する溶解性が増加する樹脂>本発明の組成物に用いる る基を有する繰り返し単位を含む。 もいう) は、上記一般式 (1-1) (1-4) で表され 俗解性が増加する協腐(以下、単に「(B)の協問」と 【0071】< (B) 殻の作用により分解しアルカリに

ö ð は、シクロプロピル語、シクロベンチル語、シクロへも Rı~Rıにおけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状 のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。 ヘキシル볾、ヘプチル茘、オクチル菇、ノニル菌、ゲシ ル甚、secープチル甚、ιープチル基、ペンチル甚。 ルキル茲であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、 好ましくは炭素数1~10個の直倒状あるいは分岐状プ 個の直倒状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より 直倒状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12 ル基である。Ri〜Riにおけるシクロアルキル基として プロアバ塔、インプロアバ塔、ロープチバ樹、インプを [0072] 一般式 (1-1) ~ (1-4) において、

> 数3~8個のものが好ましい。R1~Rsにおけるアルケ シル塔、シクロヘブチル塔、シクロオクチル基時の技界 子7個のうちのいずれに連結していてもよい。 ソタン環、ツクロヘキサン環、ツクロオクタン原等の3 い。また、R1~R1の内の2つが結合して形成する頃と 甚、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好まし ニル基としては、ピニル基、プロペニル基、プテニル ー2) で、R1~Rsは、頭状骨格を構成している炭素原 ~8員頭が挙げられる。なお、一般式(1-1)。(1 しては、ツクロプロバン県、ツクロブタン県、ツクロベ {0073}また、上記アルキル塔、シクロアルキル

ボニル甚、ニトロ基等を挙げることができる。一般式 甚、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカル 原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ 甚、アルケニル基の更なる関換基としては、原素数1~ $(I-1) \sim (I-4)$ で表される基を有する繰り返し 4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素

単位として好ましいものとして、下記一般式(AI)で*

[(1230]

--{ch2ch2--}-o}_m

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ \hline \begin{pmatrix} Pa \\ C \\ Pb \end{pmatrix}_{i1} & & & \\ \hline \begin{pmatrix} Pa \\ C \\ Pb \end{pmatrix}_{i1} \end{array}$$

[0077] 上記式において、Ra、Rb、r1は、各 てはない。 [0078] 【化31】

4後述のものと同義である。mは1~3の整数を表す。 例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるもの 以下に、一般式(AI)で表される繰り返し単位の具体

3

*表される繰り返し単位が挙げられる。

[0074]

[化29]

物間2002-303980

3

を表す。A'において、放組み合わせた2個の基として は、例えば下記式のものが挙げられる。 これらを組み合わせた2個の基を表す。Bは、一般式 ル基、エステル基、カルポコル基、アルキレン基、又は [0075] 一般式 (A1) 中、Rは、後述の一般式 [0076] (1-1)~(1-4)のうちのいずれかで示される基 (a) の中のRと同義である。A'は、単結合、エーテ

6

18-

-15-

$$(1-3) = \begin{pmatrix} CH_3 & CH_4 & CH_2 & CH_4 \\ CH_2 & CH_3 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 \\ CH_3 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 \\ CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 & CH_4 \\ CH_4 & CH_4$$

$$\begin{array}{c}
CH_{3} - CH_{3} \\
CH_{2} - C + \\
CH_{3} - C$$

-20-

特別2002-303980

[0082] [{|35]

[0083]

けるアルキル基としては、仮挽もしくは非価限のいずれ 水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保証さ であってもよい、1~4個の放素原子を有する直倒もし ことが、本発明の効果をより顕著になる点で好ましい。 れたアルカリ可容性基を有する繰り返し単位を含有する 上記一般式(p 1)~(p V 1)で表される脂质式炭化 へは分岐のアルギル塔を載す。そのアルギル塔として -放式 (p I) ~ (p V I) において、R:1~Rssにお 【0085】本発明においては、(B) の樹脂が、気に â 【化38】

プロアル構、nープチル構、インプチル構、secープ

構造を含む基のうち、脂膜式部分の構造例を示す。 は置換基を有していてもよい。以下に、脂原式炭化水素 素数7~25個が好ましい。これらの阻環式設化水素基 がてきる。その炭素数は6~30個が好ましく、物に皮 リシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げること [0086]

具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、ト

20

24

甚、シクロヘプチル甚、シクロオクチル甚、シクロデカ シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることが ロヘキシル基、シクロヘブチル基、シクロオクチル基、 ロドデカコル基、ノルボルコル基、セドロール基、シク 甚、デカリン残甚、トリシクロデカニル甚、テトラシク 掲、ノスポパコル掲、セドロール掲、シクロヘキシル できる。より好ましくは、アダマンチル甚、デカリン残 しいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル ニル島、シクロドデカニル基である。 【0089】本発別においては、上紀閒厧式節分の好ま

(2)

(50)

ö ô ポニル基のアルコキシ基も合む) としてはメトキシ基、 ロキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基が は、アルキル基、重換アルキル基、シクロアルキル基、 を挙げることができる。 アルコキシ基(アルコキシカル 賈煥基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基 ル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、 **プロアバ塔、インプロアバ基、プテバ基等の低級アバキ** 着げられる。アルキル甚としてはメチル基、エチル塩、 アルケニル基、アシル基、ハロダン原子、水酸基、アル 【0090】これらの胎環式炭化水素基の置換基として プロピル基、インプロピル基である。 環境アルキル基の

-23-

式以化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。 脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂類 ニトロ基等を挙げることができる。Rn~Rssにおける 甚、水殻基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基。 原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ コキシ葛、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素 キル基の更なる電換基としては、炭素数1~4個のアル テル甚、1ープチル茲特が挙げられる。また、上記アル は、例えばメチル甚、エチル基、ロープロピル基、イン

50

-24-

ニル茲、プロペニル茲、フリル茲、プテニル茲、ペンテ ニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原 {0091} →放式 (p1) ~ (pV1) で示される構 **数式 (11) 中のRmのアルキル基、Rm~Rmにおけ** るハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アル は、アセチル茲、ユチルカルボニル葢、プロピルカルボ 造のなかでも、好ましくは一般式(p1)であり、より シル基は、前配脂環式炭化水素基の置換基で挙げた例が **ニル茲、ヘキセニル基等が挙げられる。アシル茲として 好ましくは上記一数式(111)で示される基である。一** ケニル甚、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、ア 子、臭霖原子、氏粲原子、フッ葉原子毎が挙げられる。

1) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基とし 【0092】上記樹脂における一般式 (p1) ~ (p∨ ては、この技術分野において公知の粗々の基が挙げられ (p I) ~ (p V I) で示される構造で保護されたアル **ール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン** 5。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノ カリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pV1 致基、スルホン酸基である。上配側脂における一般式 1) ~ (p X I) で表される基が挙げられる。 挙げられる。

[0093]

3

[0096] 一般式 (pA) 中: Rは、水磐原子、ハロ ゲン原子又は改業数1~4の配換もしくは非隘後の直鎖 もしくは分岐のアルキル基を殺す。複数のRは、各々同 じでも異なっていてもよい。このRのハロゲン原子、ア ルキル基は、後述の一般式 (a) のRと同様の例を挙げ **ることができる。A'は、前配と同義である。Raは、**

[0097] 以下、一般式 (pA) で示される繰り返し 上記式 (p 1) ~ (p V 1) のいずれかの基を表す。 単位に相当するモノマーの具体例を示す。

[8600] [化43]

母母2002-303980

(36)

()

... (pVIII)

(xld) ...

(xd) ::

[6600]

[010]

-22-

23

31 17

(27)

2

特別2002-303980

(28) **3**2

4

特別2002-303980

19

23

(化46)

27

(化47)

[0103]

[化48]

有していてもよいアルキルとしては、前記一般式 (1-できる。Rのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素 50 コンタクトホールパターンの解像力が向上する。 $1) \sim (1-4)$ におけるRi と同じ例を挙げることが 密着性が向上する。一般式 (a) におけるRの置換基を

成分として、前記一般式 (a) で示される繰り返し単位 【0104】(B) 樹脂は、更に他の繰り返し単位を含んでもよい。 本発明における(B) 樹脂は、他の共産合

を含むことが好ましい。これにより、現像性や基板との

式 (a) のR11~R11のうち少なくとも1つは、水殻基 原子、奥索原子、沃森原子を挙げることができる。 一般 れる繰り返し単位を含むことが好ましい。これにより、 に、本発明における (B) 樹脂は、他の共**重**合成分とし であり、より好ましくはモノヒドロキシ体である。更 であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体 て、下記一般式 (111-a) ~ (111-d) で示さ

-27-

-28-

(S

<u> (</u>1)

8

松田2002-303980

2

[0106] 上記式中, Riは、前記Rと同義である。

\$ 曲、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合 ン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の よい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、ア は、置換基を有していてもよい、アルキル基、現状アル ~10の整数を表す。Xは、単結合又は、配換基を有し **ーレン基あるいは、エーテル茲、チオエーテル茲、カル** れらを組み合わせた2価の基を数す。Risは、アルキレ 基を投す。Rnは置換基を有していてもよい、アルキル f. Risは、水漿原子あるいは、個投基を有していても ていてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリ も、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単 わされ、故の作用により分解しない2価の基を表す。2 は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アル **岳、頃状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を喪** リール基又はアラルキル基を表す。Aは、下配に示す官 キル茲、アリール茲又はアラルキル茲を設す。 四は、1 Rooは、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこ Re~Rigは各々独立に水業原子または配換基を有して いてもよいアルキル基を投す。Rは、水蛭原子あるい キレン基、又はこれらを超み合わせた2価の基を表す。 ポニル猫、エステル猫、アミド猫、スルフォンアミド 雄器のいずれかを要す。

(化50]

-SO2-NH-C--0-C-NH-502-20 -C-NH-SO₂-

-SO2-NH-SO2-

基、インメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロド としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置 **換基を有していてもよい。直鑽状、分岐状のアルキル基 ルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個** の直盤状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好まし のが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロ ペンチル茲、シクロヘキシル茲、アダマンチル茲、ノル [0109] R、Rい、Rいのアリール基としては、 炭 もよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基 としては、炭朶数1~12個の直債状あるいは分核状ア オクチル基、ノニル基、デシル基である。 R、 R14、 R この段状のアルキル基としては、炭素数3~30個のも ボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシ 絮数6~20個のものが挙げられ、囮段基を有していて [0108] Rs~Rii, R, Rii, RiiのTルキル基 茲、nーブチル茲、イソブチル茲、secーブチル茲、 1ープチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基 デカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。 くはメチル基、エチル基、プロピル甚、インプロピル クロペンテール格、ノボルナンエポキツ格、メンチル

ていてもよい、ペンジル基、フェネチル基、クミル基等 が挙げられる。Ricのアルケニル基としては、炭素数2 **猛、プロペニル甚、アリル基、プテニル基、ペンテニル** 岳、ヘキセニル茲、シクロペンテニル茲、シクロヘキセ **ニル茲、3ーオキソシクロヘキセニル茲、3ーオキソシ** クロペンテニル払、3ーオキソインデニル基等が挙げら れる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を ~6個のブルケニル私が挙げられ、具体的にはピニル 含んでいてもよい。

[0110] 連結基Xとしては、配換基を有していても れらを組み合わせた2価の基を投す。Riiは、アルキレ よい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基 **基、エステル基、アミド茲、スルフォンアミド茲、ウレ** タン基、ウレア基からなる群から選択される単独、ある は、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アル **ノ基、アリーレン基、又はこれらを超み合わせた2個の** 基を安す。X、R11、R16においてアリーレン基として Riiは、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこ は、炭素数6~10個のものが挙げられ、置換基を有し キレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を投す。 いはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、 あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル 数の作用により分解しない2値の基が挙げられる。2 ていてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、

しては、前述の頃状アルキル基が2価になったものが挙 ナフチレン基等が挙げられる。 Xの環状アルキレン基と

[0111] X, 2, R11, R16におけるアルキレン器 式中、Ra、Rbは、木祭原子、アルキル茲、置換アル 両者は同一でも異なっていてもよい。 アルキル茲として としては、下記式で教される基を挙げることができる。 キル基、ハロゲン原子、木砂茲、アルコキシ茲を安し、 は、メチル塩、エチル塩、プロピル塩、インプロピル - (C (Ra) (Rb)] r 1-2

木酫基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることがで 格、プロポキシ茲、ブトキシ茲等の鼓撃数1~4個のも のを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩森 ができる。r1は1~10の監数を表す。連結茲Xの具 体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定される 基、ブチル茲尊の低級アルキル茲が好ましく、更に好ま しくはメチル払、エチル払、プロピル払、インプロピル 原子、臭素原子、フッ素原子、氏素原子等を挙げること 基から遊択される。 収換アルキル基の個換基としては、 きる。アルコキシ茲としては、メトキシ茲、エトキシ 2

(化51)

苺が巻げられる。R、Rい、Rいのアラルキル茲として

は、炭素数1~20個のものが挙げられ、置換基を有し

59

-C-OCH₂CH₂-O-C-C-CH₂CH₂-C-OCH₂-C-OCH₂-C-OCH₂

- C-0CH2CH2-NH-C-

- C-- OCH2CH2-NH-- C-NH-- CH2CH2--O O

- C-OCH2CH2-NI1-C-O-CH2CH2-C-| 0 0 0 0

【0113】上記アルキル基、頭状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、頭状アルキレン基、アリーレン基における更なる風換器としては、カルボキシル基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、更換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メテル基、エテル基、プロビル基、グリロブテル基、ショインチル基、ショインチル基、ショインチル基、カロガーボー、カース、アシル基が影けられる。ここでアルキル基としては、メテル基、メタロブロビル基、ショインチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。屋膜アルキル基の屋換基としては、水酸基、ハロゲ

ン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、プトキシ基等の設案数1~4個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フタ素原子、戊素原子等を挙げることができる。「0114」以下、一般式(111-b)における傾倒の構造の具体例として、Xを除く表類の構造の具体例として、Xを除く表類の構造の具体例として、Xを除く表類の構造の具体例をのに対すが、未発用の内容がこれらに限定されるものではない。

【化62】

-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₃CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₃CH₃-0-CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₂CH₂-0-CH₃CH₃
-0-CH₂CH₂-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₂CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₂CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃
-0-CH₃CH₃-0-CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃-0-CH₃

-0-сңсн₂-(0-сңсң₂), 0-сң

-O-CH₂CH₂ + O-CH₂CH₂ → O-CH₃

[O116] 以下、一放式(III-c)で示される様 [O116] り返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、 30 [化53] 本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

[0119]以下、一般式 (1111-d) で示される機 50 り返し構造単位の具体例を示すが、本発明の内容がこれ

[0118]

[(866)

(12)

, c-0-CH2CH2-0-C-NH-SO2-CH3

[0117]

[1254]

(E)

C-O-CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH3

6

Ξ

C-O-CH2CH2-SO2-NH-SO2

(12)

C-O-CH₂CH₂-NH--C-NH--SO₂-CH₃

:-O-CH₂CH₂-NH-C-NH-SO₂-CH₂(CH₂)₆CH₃ (13) 0

(2) C-NH-SO₂-CH₃ O

8

粉開2002−303980 64

時間2002-303980

(34)

8

5-0-CH2CH2CH2-SO2-NH-SO2-CH(CH3)2

(化57)

[0122]

[化58]

(3<u>5</u>

 $_{\rho}^{C-0-CH_{2}CH_{2}CH_{2}-SO_{2}-0-CH_{2}-C-C00C(CH_{2})_{3}}$ (7)

9

⊛

(36)

特開2002-303980 70

C-0-CH₂CH₂CH₂-SO₂-0"""($_{p}^{C}C = CH_{2}CH_{2} - SO_{2} - O - CH - CH_{2}CI + \cdots$ (10) C-0-CH₂CH₂-SO₂-0-CH-CH₃OCH₃

(12)

(13)

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_4
 CH_4
 CH_3
 CH_4
 CH_5
 CH_5
 CH_5
 CH_6
 CH_7
 CH_7

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 = C \\ CI_2 - CI_2 CI_2 CI_2 CI_2 - SO_2 - O \end{array}$$
(15)

$$CH_2 = 0$$
 $CH_2 = 0$
 $CO - CH_2CH_2CH_3 - SO_2 - O$
 $CO - CH_2CH_2CH_3 - SO_3 - O$
 $CO - CH_2CH_3 - SO_3 - O$
 $CO - CH_2CH_3 - SO_3 - O$
 $CO - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3$
 $CO - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3$
 $CO - CH_3 - CH_3 - CH_3 - CH_3$
 $CO - CH_3 - CH_3 - CH_3$
 $CO - CH_3 - CH_3$
 $CO - CH_3 - CH_3$
 $CO - CH_3$

$$CH_3 = C$$
 $CH_3 = C$
 $CH_4 = CH_4 CH_4 - SO_4 - O$

65

~10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキ nとしては、水葉原子、メチル茲が好ましい。Rとして い。mは、1~6が好ましい。一般式 (1111-c) に シル基、樟面残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナ フチルメチル基が好ましい。2は、単結合、エーテル結 合、エステル結合、炭砕数1~6個のアルキレン基、あ るいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは 単結合、エステル結合である。一般式 (111-d) に おいて、Risとしては、炭素数1~4個のアルキレン基 は、ブチル茲、ネオペンチル茲、オクチル茲等の贷券数 おいて、Rいとしては、単結合、メチレン基、エチレン **基、プロピレン基、プチレン基等のアルキレン基が好ま** しく、Rいとしては、メケル益、エケル基毎の改禁数1 [0123] -殷式 (1111-b) において、Rs~R は、水祭原子、炭霧数1~4個のアルキル基が好まし い、メチル茲、エチル茲、プロピル茲、イソプロピル が好ましい。Risとしては、躍換基を有していてもよ

メンチル類、モルホリノ猫、4ーオキソシクロヘキシル **茲、置換基を有していてもよい、フェニル茲、トルイル** 原子、炭素数1~4個のアルコキシ基等が好ましい。本 **胎明においては一般式(1111-8)~一般式(111** -d)の中でも、一般式 (1111-b)、一般式 (11 岳、メンチル甚、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。 こ れらの更なる置換基としては、フッ森原子等のハロゲン **小甚、ノルボルニル茲、ボロニル甚、イソボロニル茲** I-d)で示される繰り返し単位が好ましい。

[0124] (B) の樹脂は、上配以外に、ドライエッ チング耐性や爆増現像液適性、基板密着性、レジストブ ロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である 解像力、耐熱性、感度等を関節する目的で様々な単量体 操り返し単位との共宜合体として使用することができ [0125] このような繰り返し単位としては、以下の ような単盘体に相当する繰り返し単位を挙げることがで きるが、これらに限定されるものではない。これによ

(38) 9、 助配歯間に要求される性値、時に (1) 強布辞剤に 対する溶解性、 (2) 製版性 (ガラス転移点)、 (3)

アルカリ現像性、(4)膜へり(観碟木性、アルカリ可 このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸 エステル類、メタクリル位エステル類、アクリルアミド **小類、アニケエスアラ類等から遊ばれる付加重合性不動** 0のものが好ましい) アクリレート (例えば、アクリル なメチル、アクリル数エチル、アクリル殻プロピル、ア クリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル 粒エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ー ιーオクチル、クロルエチルアクリレート、2ーヒドロ キシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシブ ロピルアクリレート、5ーヒドロキシペンチルアクリレ ート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペン **タエリスリトールモノアクリレート、ペンジルアクリレ しト、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアク** リレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等): 【0121】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル ペンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレー チロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリ 0のもの、倒えはメチル基、エチル基、プロピル基、プ Nージアルキルアクリルアミド (アルキル茲としては炭 題、メタクリルアミド類、アリル化合物、ピニルエーテ 類、例えばアルキル(アルキル茲の段素原子数は1~1 エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イン プロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキ ト、オクチルメタクリレート、2ーヒドロキシエチルメ ト、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等): アク クリルアミド、 (アルキル茲としては段霖原子数1~1 チル基、1ープチル基、ヘプチル基、オクチル基、シク ブチル茲、イソブチル茲、エチルヘキシル茲、シクロヘ チルー3ーヒドロキシブロピルメタクリレート、トリメ リルアミド類、例えばアクリルアミド、Nーアルキルア シルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、 5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメ (6) ドライエッチング耐性、の微関盤が可能となる。 い。) メタクリレート (例えばメチルメタクリレート、 タクリレート、4ーヒドロキシブチルメタクリレート、 ロヘキシル基、ヒドロキシエチル茲等がある。)、N. 霖原子数1~10のもの、例えばメチル茲、エチル茲、 【0126】具体的には、例えばアクリル酸エステル (アルキル茲の段業原子数は1~10のものが好まし トールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレー 和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。 育性基理状)、(5)未賦光即の基板への密着性、

2 ミド、Nーアルキルメタクリルアミド (アルキル茲とし 【0128】メタクリルアミド類、倒えばメタクリルア

チルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチルーN

キシル脳節がある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メ

特別2002-303980 ては段器原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチ

ル茲、1ーブチル茲、エチルヘキシル茲、ヒドロキシエ 払、プロピル払、プチル弘等)、Nーヒドロキシエチル - N - メチルメタクリルアミド等;アリル化合物、例え リル、カプリル酸アリル、アウリン酸アリル、ベルミチ アル (別えばくキシゲトニグキーアグ、オクチグトニグ **エーアル、アンルアニルエーアル、エチアヘキンプアニ ウエーアル、メトキシエチルドニルエータル、エトキシ** ミノエチルピニルエーテル、プチルアミノエチルピニル **メーテル、ペンジルビニルエーテル、テトラヒドロフル** チル茲、シクロヘキシル茲勢がある。)、N,N-ジア ぱアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸ア ン酎アリル、ステアリン餃アリル、安息街餃アリル、ア セト酢粒アリル、乳酸アリル醇)、アリルオキシエタノ **ーケ苺:アドケエーアケ粒、曳えばアクキケアドケエー ル、2ーエチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチ** ケバニグエーアル、ジェチフングリコーケアニケエーテ ル、ジメチルアミノエチルピニルエーテル、ジエチルア **エチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、** ルキルメタクリルアミド (アルキル茲としてはエチル 1-メチルー2、2ージメチルプロピルビニルエーチ

ト、アニルジスチルアセテート、アニルバレート、アニ **クテート、ピニルーβーフェニルブチレート、ピニルツ** 4、イタコン殻ジブチル苺):ファール殻のジアルキガ ド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロ ニトリル母を挙げることができる。その他にも、上配種 々の繰り返し単位と共宜合可値である付加重合性の不飽 和化合物であればよい。(B)の樹脂において、各様り トプロファイルの租密依存性、さらにはレジストに一般 [0129] ピニルエステル類、例えばピニルブチレー ト、ピニルインブチレート、ピニルトリメチルアセテー **ルカプロエート、ピニルクロルアセテート、ピニサジク** ロルアセテート、ピニルメトキシアセテート、ピニルブ トキシアセテート、ピニルアセトアセテート、ピニルラ クロヘキシルカルボキシレート等;イタコン殻ジアルキ エステル類 (例えばジブチルフマレート等) 又はモノア 返し単位特遣の名有モル比は、敵価、レジストのドライ エッチング耐性、原物現像液遊性、基板密着性、レジス ルキルエステル類:その他アクリル数、メタクリル数、 ル類 (例えばイタコン散ジメチル、イタコン散ジエチ クロトン型、イダコン型、龍木トフイン型、トワイミ フリルどニルエーアノ類):

全機り返し単位中30~10モル%であり、好ましくは ある。また、一般式(p1)~(pV1)で殺される私 35~65モル%、更に好ましくは40~60モル%で [0130] (B) の協闘中、一般式 (I-1)~ (I - 4) で扱される基を有する繰り返し単位の含有量は、 を有する繰り返し単位の含有量は、全級り返し単位中、 こ適宜散定される。

的に受けされる解像力、耐熱性、既度等を開節するため

20

1~8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチ

[0131]また、上記更なる共宜合成分の単量体に基
ろく繰り返し単位の地間中の含有重も、所與のレジスト
の性間に応じて適宜設定することができるが、一般的に
は、一般式([-1)~([-4]のいずれかで表され
る基を含有する繰り返し単位及び一般式([p-1])~([p-1])~([p-1])~([p-1])で表される基を有する繰り返し単位を合計した総
モル数に対して99モル%以下が算ましく、より算まし*

[0132]

[0134]

$$(cH_{2}-c\frac{c}{c}\frac{1}{m} - (cH_{2}-c\frac{c}{m} + cH_{2}-c\frac{c}{m} - (cH_{2}-c\frac{c}{m} - cH_{3}-c\frac{c}{m} -$$

[0133]

【化60】

% *くは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下

特別2002-303980

8

物開2002-303980

99

本くは90キル%以下、さらに昇ましくは80キル%以下である。(B)の始間の頂蓋平均分子量Mwは、グルバーミューションクロマトグラフィー記により、ボリスチレン原却で、貸ましくは1,000~1,000~0、より貸ましくは1,500~500,000、契に貸ましくは2,500~100。00の範囲であり、賃量平均分子量は大きい環、展熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより貸ましい範囲に関係される。未発明に用いられる(B)の機関は、符拾に従って、例えばラジカル賃合法によって、合成することができる。以下、本発明の(B)の機関の具体例を挙げるが、本税明の内容がこれらに限定されるものではな

ĩ

10-

[0137]

$$\begin{cases} CH_{3} - C_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

$$(48)$$

-48-

[0146] [0145] [化73]

(51)

90

特別2002-303980

(52)

特別2002-303980

():

は、mで示した。一般式 (III-a) ~ (III-d) ~ (III-d) で示される繰り返し単位は、pで示した。一般式 れる脂環式炭化水素構造を含む基を有する繰り返し単位 2. n 3 はいずれも繰り返し数のモル比を示す。 (1-1, n2などで区別した。 (p1) ~ (pV1) で表さ 返し単位をnで示し、2種以上和み合わせた場合をn 1)~ (1-4)のいずれかで表される基を有する繰り (IIII−a) ~ (IIII−d) で示される繰り返し単 50 加景は、全レジスト固形分中40~99.99度量%が [0148] 上記式中、m, n, p、また、n1, n

スト組成物において、(B)の樹脂の組成物全体中の数 ~65) / (3~40) である。一般式 (111-a) 規則的重合体でもよく、不規則的重合体でもよい。 る。プロック共重合体でもランダム共取合体でもよい。 台、m/nは、(30~70) / (70~30) であ ~(111-d)で示される繰り返し単位を含まない場 位を含む場合、m/n/pは、(25~70)/(25 【0149】本列明の遠葉外線霧光用ポジ型フォトレジ

[0147]

(···

みましく、より好ましくは50~99、97 血量%であ

【0150】本発明のポン型アジスト組成物には、必要 界面括性利、光增戲剤、有機塩基性化合物、及び現像液 に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させること に応じて更に敵分解性格解阻止化合物、染料、可塑剤、

[0151] 本発明で用いることのできる (C) 設拡散 度、解像度の変動を抑制する点で添加することが好まし く、好ましくは有機塩基性化合物である。有機塩基性化 合物は、以下の構造を有する含盤森塩基性化合物等が挙 中制剤は、腐光後加熱及び現像処理までの経時での感 75115.

[0152]

一または異なり、水雰原子、炭索数1~12のアルキル よい。ここでR***およびR***は互いに結合して環を形 **茜、炭素数1~12のアミノアルキル基、炭素数1~1** 2のヒドロキシアルキル基、炭索数1~12のアルコキ ンアルキル基、炭素数1~12のアルコキシアルコキシ アルキル茲、または炭素数6~20の屋換もしくは非量 換のアリール基であり、これらは更に置換されていても 成してもよい。

[0154] (K 7 6)

(E) ...

[0155] (式中, R*63, R*64, R*66 お上びR*66

\$

は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示 更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の 特に好ましくは、置換もしくは未回換のアミノ払と蛮祭 原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキル アミノ茲を有する化合物である。 好ましい具体例として **蛮素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、**

は、屋換もしくは未屋換のグアニジン、屋換もしくは未

ソ、解徴もしくは米留袋のインダーング、関数もしくは のプリン、置換もしくは未置換のイミダンリン、置換も **ケキケアリジン、恒換もしくは未保袋のアミノアロリジ** 屋換もしくは未置後のピリミジン、屋換もしくは未置換 しくは米質袋のパシンシン、質徴もつくは米質数のかん 換もしくは米屋後のアミノアルキルモルフォリン等が益 げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキ **ル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリール** アミノ甚、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシ 爾数のアミノピリジン、国教もしくは未留数のアミノア ラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置 米屋後のピラゾール、屋袋もしくは米屋袋のピラジン、 ロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、 木蝕苺、シアノ苺である。 9

ン、1、1 - ジメチルグアニジン、1、1、3、3、一 -2, 2, 8, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペ テトラメチルグアニジン、2ーアミノピリジン、3ーア ミノビリジン、4ーアミノビリジン、2ージメチルアミ ノビリジン、4ージメチルアミノピリジン、2ージエチ ルナミノビリジン、2- (アミノメチル) ピリジン、2 **ーアミノー3ーメチルピリジン、2ーアミノー4ーメチ ルピリジン、2ーアミノー5ーメチルピリジン、2ーア** ン、N – (2 – アミノエチル) ピペリジン、4 – アミノ リジノピペリジン、2ーイミノピペリジン、1ー(2ー アミノエチル) ピロリジン、ピラゾール、3ーアミノー 5ーメチルピラゾール、5ーアミノー3ーメチルー1ー ル) ー5-メチルピラジン、ピリミジン、2、4ージア ミノビリミジン、4、6ージヒドロキシビリミジン、2 ーピラゾリン、3ーピラゾリン、Nーアミノモルフォリ ン、N ー (2ーアミノエチル) モルフォリン、1, 5 ー シアザビシクロ (4, 3, 0) ノナー5ーエン、1, 8 キシスチルアミン、NIメチルモルホリン、NIエチル モルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、Nーベ ンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチ ン類 (例えば核公報 (0005) に配載のもの) 勢が拳 2, 4, 5ートリフェニルイミダソール、メトキシエト 特別平11-52575号公報に記載のヒンダードアミ ージアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデカーてーエン、 [0156] 好ましい具体的化合物として、グアニジ ミノー6ーメチルビリジン、3ーアミノエチルビリジ ン、4ーアミノエチルどリジン、3ーアミノピロリジ ン、ピペラジン、N- (2-アミノエチル) ピペラジ pートリルピラゾール、ピラジン、2- (アミノメチ オウレア(CHMETU)等の3級モルホリン豚導体、 げられるがこれに限定されるものではない。

8

【0157】特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビ シクロ [4.3.0] ー5ーノネン、1.8ージアザビ シクロ [5. 4. 0] -1-ウンデセン、1, 4ージア **サビシクロ [2, 2, 2] オクタン、4ージメチルレミ** 30、ノビリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4、4ージメ

毎の3級ホグポリン類、ピス(1, 2, 2, 6, 6ーペ **ドルイミダソリン、ピロール類、ピラソール類、イミダ** ゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU ノダメチルー 4ーピペリジル) セスゲート等のヒンダー ドアミン類等を挙げることができる。中でも、1,5-ジアザビシクロ (4, 3, 0) ノナー5ーエン、1, 8 1, 4ージアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、4ー CHMETU、ピス (1, 2, 2, 6, 6ーペンタメチ -ジアザビシクロ (5, 4, 0) ウンデカー7-エン、 ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、 **パー4ーピペリジル) セベゲートが好ましい。**

[0158] これらの含窒素塩基性化合物は、単独であ るいは2種以上組み合わせて用いられる。含弦茶塩基性 化合物の使用品は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形 分に対し、通常、0.001~10量量%、好ましくは 0.01~5 ഥ量%である。0.001 田盘%未満では 上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一 方、10 阻量%を超えると感度の低下や非腐光部の現像 性が悪化する傾向がある。

アタントリステアフート枠のボリオキシHチフンングア タン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面居性剤等を益

げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量

-62834号、特開平9-54432号、特開平9-は、(D)フッ森系及び/又はシリコン系界面括性剤を 含有してもよい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物 には、フッ森系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及び れらの界面活性剤として、例えば特別昭62-3666 3号、特閒昭61-226746号、特閒昭61-22 6745号、特明昭62-170950号、传明昭63 -34540号、特朗平7-230165号、特朗平8 5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下配 市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用 できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF 301、EF303、(新秋田化成(株) 製)、フロラ (トロイケミカル (株) 製) 毎のフッ繋系界面店性剤又 はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またボ フッ森原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のい 5、106 (旭頃子 (株) 殿)、トロインルSー366 (株) 製) もシリコン系界面活性剤として用いることが 9、R08(大日本インキ (株) 図)、サーフロンSー [0159] 本発明のポジ型フォトレジスト組成物に x#77 x 9 F 1 7 1, F 1 7 3, F 1 7 6, F 1 8 382, SC101, 102, 103, 104, 10 ードFC430、431 (住友スリーエム (株) 駅) ずれか、あるいは2種以上を含有することができる。 リシロキサンポリレーK Pー341(歯越化学工業

[0160] 界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中 の固形分を基準として、通常の、001 田豊%~2 国盘 %、好ましくは0.01位数%~1位性%である。これ らの界面活性剤は単独で癌加してもよいし、また、いく つかの組み合わせで添加することしてきる。

3

参照2002-303980

一粒、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパル としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエ **ーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリ** オキシエチレンセチルエーテル、 ポリオキシエチレンオ フイケエーアク苺のボリオキシェチフンアクキグエーア ル、ポリオキシエチワンノコルフォノールエーチル毎の ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル狙、ポリオ キシエチレン・ポリオキシブロピレンブロックロポリヤ ミテート、ソルピタンモノステアレート、ソルピタンモ ノギフォート、ソルアタントリギフォート、ソケアタン トリステアレート毎のソルピタン脂肪酸エステル類、ポ リオキシエチレンンルピタンモノラウレート、ポリオキ シェチァンンルピタンモノベルミテート、ポリオキシエ チレンンルピタンモノステアレート、 ポリオキシドチレ ソンルピタントリオレエート、ポリオキシコチレンンル **V類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテ**

は、本発明の組成物中の固形分100回盘部当たり、通 【0162】本発明のポジ型アジスト組成物は、上配各 成分を招解する格剤に熔かして支持体上に箇布すや。こ こで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シ レングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ レングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコ チル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸 **ォーブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチ<u>レ</u>ング** エチルエーテル、2 - メトキシエチルアセテート、エチ **ールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、卧型エ** メチル、エトキシプロピオン粒エチル、ピルピン数メチ ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nーメ チルピロリドン、テトラヒドロフラン毎が好ましく、こ クロヘキサノン、シクロペンタノン、2ーヘブタンン、 ケ、パケパン質ェチケ、パケパン質どロパケ、N. Nー りコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ 常、2位量部以下、好ましくは1位量部以下である。

ヘプタノン、ャーブチロラクトン、エチレングリコール モノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ ピレングリコールモノエチルエーテル、乳殻メチル、乳 数エチル、メトキシプロピオン数メチル、エトキシブロ パギン数エチグ、N-メチグがロリドン、テトウたドロ [0163] 上記の中でも、好ましい密剤としては2-**ーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテ** しト、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロ フランを挙げることができる。 本路明のこのようなポジ 本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有 る。この強硬の岐厚は0.2~1.2μmが好ましい。 型レジスト組成物は基板上に強布され、環膜を形成す れらの溶剤を単拠あるいは偽合して使用する。 \$

-54-

模反射防止膜を使用することができる。反射防止膜とし

20

[0161] 上記他に使用することのできる界面活性剤

69

特別2002-303980

(55)

107

の樹脂パインダーとメチローバメワミン系熱架協剤を含 駅のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シ 間に低分子吸光剤を添加したもの等が巻げられる。ま **参照中8 - 1 7 9 5 0 9 記載のポンパリクアクリーグ** ーラメロハンでベンンフェノンが吸光的からなるもの、 樹脂型反射防止膜、特別平8-87115配線のメチロ 基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル 有するもの、特別平6-118656記載のカルボン数 アベン型吸光剤の反応物、物間平6-118631記載 松軒5294680間鉄の筒米トフィン優共貞合なイン 体、アルカリ可容性的間、吸光剤からなるものや、米国 ン誘導体とホバムアバデヒド変性メラミン相阻との陥合 は、例えば你公平7ー69611記載のジフェニルアミ ング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜として 前者は胰形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリ ポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。 4、ガーボン、aーツションなの無数原型で、吸光剤で ては、チタン、二酸化チタン、強化チタン、酸化タロ た、有機反射助止膜として、ブリューワーサイエンス社 プレー注駄のAC-2、AC-3母を使用することもた

【0164】上記レジスト液を精密集構回路素子の製造に使用されるような基版(例:シリコン/二段代シリコン検験)上に(必要により上記反射防止概を設けられた基板上に)、スピナー、コーター等の適当な強和方法に長り整布後、所定のマスクを通しては光し、ベークを行い現象することにより良好なレジストペターンを得ることができる。ここで概光光としては、好ましくは150 nm~250 nmの没長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー(248 nm)、ArFエキシマレーザー(193 nm)、F2エキシマレーザー(157 nm)、X段、電子ビーム等が挙げられる。

【0166】 現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、皮酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、スク酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、スクケイ酸ナトリウム、ステルアミン、カープロピルアミン等の原理アルカリ類、エチルアミン、ガーョープチルアミン等の原二アミン類、ドリエチルアミン、メテルグエチルアミン等の原二アミンが類、ドリエチルアニン、メテルグスティアコンギーアンギールアニンがのアルコールアミン項、テトラメチルアンキョウムヒドロキンド、テトラエチルアンモニウムヒドロキ

ジド等の第四級アンキョウム塩、Cロール、Cヘリジン等の原状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量減加して使用することもできま

[0166]

【実施例】以下、本発別を実施例によって更に具体的に 説別するが、本発別は以下の実施例に限定されるものではない。

合成例1. 本発明の樹脂例(1)の合成 ndo-ヒドロキシビシクロ (2.2.1) ヘプタンー ソーラクトンの5ーexoーメタクリレートは、6ーe ン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100m み、N,Nージメチルアセトアミドノテトラヒドロフラ ndo-ヒドロキシビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンー 227 (1959), Tetrahedron, 21, より合成したものを用いた。 J. Chem. Soc., し、更にメタクリル酸クロリドでエステル化することに た後、アセトキシ基をヒドロキシ基にアルカリ加水分解 | 各屋敷した。 6 − e n d o-t ドロキシアシクロ ーメタクリレートとゼモル比50/50の割合で仕込 2ーendoーカルボン酸ーγーラクトンの5ーexo 2ーメチル-2-アダマンチルメタクリレートと、6-6 2-endo-ガバボン数やアセトキシーラクトン化し (2.2.1) ヘプタンー2ーendoーカルボン殻-

1501 (1965) 配敷の方法によった。この溶液に 和光和源工業型V-65を3mol%加え、これを資素 雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したN、N-ジメ チルアセトアミド10mlに落下した。溶下料丁後、反 近渡を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、 3時間境弁した。反応料丁後、反応液を超過まで冷却 し、落御水3に急折、折出した自色的体を回収した。 C¹³NMRから求めたポリマー組成は51/49であった。また、GPC測定により求めた規矩ポリスチレン破 算の重量平均分子量は7、200であった。

ĕ

【0167】合成例2~12、本班明の樹脂の合成合成例1と同様にして、数1に示す組成比、分子費の樹脂を合成した。

[0168]

0 [20]

合成例 -大島県の変量 (登記なNo) (45) (23) (17) (38) (28) (22) (20) (B) (8) 6 相成比(モル比) m/n 又は m/n/p 50/43/7 47/45/8 51/28/21 40/30/30 40/30/30 49/31/20 49/61 62/48 50/60 52/48 48/44/10 10.500 11,000 12,600 10,200 分子费 8, 900 9.700 9,300 8,600 8,400 7.100 7.600

【0169】実施例1~18、比較例1~2 **ポジ型レジストを開館した。使用した本苑町の成分を数[成光性組成物の開盤と評価]上記合成例で合成した樹 2に示す。 胆と表2に記載の各成分を、固形分14~1%の割合で 【0170】 表2に記載した辞剤に招解した後、0.1μmのミクロ 20 【表2】

奖范例 1 美施例	S 25 -	1 1 1 1 1 1	比較例 1~ 服務生制 (AD) (a)	€± /29	(10) # (20) #		€ 🗱	E # -	20 AB
~ -	ΞI	6.0	A2-1-11	9 2	3 3	思雪	(203) (203)	Ŧ =	POMEA CAMEA
-	Ξ	1_1	λ2-I-E	9	(6)	罗	(0.04)	2-#	ValvEd
-	1-12	(0.2)	A2-1-14	(02)	(8)	모	(0.005)	¥-	S)
5	3)	11-1-27	(0.1)	(17)	8	(10.0)	#-4	QVC.
-	Ξ	(0.2)	11-1-24	(a.	(03)	므	(0.05)	Ŧ	POMEA/POME
-	-	3	2	9	3	3	000	*-	2 2
-	2		<u>ک</u> ۔۔۔۔	() (2)	8		8	₩.	۳,
-	Į.		Y2-2-8	9	<u>(3</u>		(0.005)	*	PCMEVBILI/I)
ä			L-2-2Y	(O.1)	(\$4)	-	(10.0)	₩-4	POMEA
=	91-E	(0.3)		3	(23)	8	(100)	*	POMEA/PGME
=		3	A2-1-14	3	3	翠	9	₹	DONE/VPQME
			√2-1- 3	(0.1)					<u>2</u>
=	Ξ	3 8	11-1-£	(02)	(2)	_ ₩	(0.05)	W	PGMEA
=	I	() (2)	A2-1-17	(0.3)	(22)	2	(0.02)	E-M	POWEA
	==	9				T		Ī	
=	<u> </u>	<u> </u>	A2-1-18	(0.4)	<u>(8</u>	8	(0.04)	=	POMEA
=	Ξ	(0.3)	V2-2-3	(C.D)	(23)	2	(0.005)	ĭ	POMEA
	7.2	(0.5)			Γ	Т	1		
=	Ī	9 8	₹2-2-3	620	8	8	(00)	¥-2	PGMEA
=	- 3	0.5	2.2	9	ĝ	ᄪ	8	4-	PGMEA
	H	60							
		3	T		=	₽		*	Que.
1 10 10 1	٦		ξ. 	(0.2)	3		(0.05)	1-44	PGMEA

【0171】表2中、酸拡散抑制剂としては、 B1:DBN;1,5-ジアザビシクロ【4.3.0】

B2:TP1:2, 4, 6ートリフェニルイミダゾール B3:DCMA:ジシクロヘキシルメチルアミン 90 B4:2, 6ージインプロビルアニリン

(*.*)

你問2002-303980

(SB)

ハーフーンは光道社

取役久的性能

解集力 5

西班馬 Ξ

3

(ヨ/ヨ) 四 = 5 0,120

o

0 0 0 0 0 o o 0

0.15 0.120 0.115 0.15 0.120 0.120 0.15 0.120 0.11 0.125

0.120 0.15 0.15

W1:メガファックF176 (大日本インキ (株) 製) [0172] 数2中、界面活性剤としては、

W2:メガファックR08 (大日本インキ (株) 駅) (フッ雑及びシリコン米) (フッ器米)

M3:ポリツロキヤンポコレーK bー341(葡萄代料 W4:トロイソルS-366(トロイケミカル(株) **「様 (株) 製) (ツリコン株)**

設) (フッ粧米)

[0173]また、辞利としては

P GME A:プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート

P GME:プロピレングリコールモノメチルエーテル CH:シクロヘキサノン

BL: yーブチロラクトン

全数寸。

Fステッパーで臨光した)で臨光した。臨光後の加熱処 **ひにして得られたシリコンウエベーのレジストパターン** 【0174】 (評価試験) 得られたポジ型フォトレジス ト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に쒑 布し、130℃で90秒間依礙、約0.4㎡のポジ型 フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレー **理を120℃で90秒間行い、2、38%のテトラメチ** ザー (改長193nm, NA=0. 6の1S1社製Ar ルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリ ンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このよ

を走査型顕微鏡で観察し、レジストを下配のように評価

【0175】 (感度) 殷度は、0.15 n mのライン7 ンドスペースパターンを再現する最低館光量で評価し [解像力] 解像力は、0.15 mmのラインアンドスペ **ースパターンを再現する最低路光量で再現できる、限界** 解像力で評価した。

フート上で哲整、乾燥を行い、0.50gmのフジスト ターによりへキサメチルジシラザン処理を施したシリコ ン基板上に均一に強布し、120℃で90秒間ホットプ 段を形成した。このレジスト版を、マスクを追してAr Fコキツレレーザー光で臨光し、臨光後直ぐに110℃ で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38 位置%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水 **格徴で23℃で60秒間現像し、30秒間組本にてリン** 1 2 機(K L A テンコール (株) 製)により現像欠陥数を **【0177】 (サイドローが配符) サイドローが配柱の** 【0176】 [現像欠陥数] 既光性組成物をスピンコー **スした後、乾燥した。このようにして得られたコンタク** トホールパターンの形成されたサンプルを、KLA21 阅定した(Threshold12, Pixcel Size=0.39)。 9 20

0 0 o

> 0. 22 mmを0. 20 mmに解像させ、0. 18 mm れるものを△、サイドローブがはっきり確認されるもの でのパターン上を観察し、サイドローブの発現が認めら れず良好なものをO、若干サイドローブの兆候が認めら **子価は、ハーフトーン位相シフトマスクを使用して、** b×として示した。これらの評価結果を表3に示す。 [0178]

[0179] 数3の結果から明らかなように、本発明の フベルにある。 ナなむち、ArFエキシャレーザー臨光 を始めとする遺紫外線を用いたリングラフィーに好適で ポジ型フジスト組成後はそのすべたにしょて貸回がでく

比较别2 北欧州

【発明の効果】本発明は、遠紫外光、特にArFエキシ マレーザー光に好遊で、戯度、帰像力が優れ、現像欠陥 の問題を改善し、更にハーフトーンの光適正にも優れた ポジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。 [0180]

静岡県模原郡吉田町川尻4000番地 富士写 (72) 発明者 佐藤 他一郎 フロントページの統件

静岡県榛原邸吉田町川尻4000番地 富士写 英フイルム株式会社内 育合 利明 (72) 発明者

真フイルム株式会社内

ACC08 ADD03 BED00 BED7 BE10 Fターム(御事) 2HD25 AA01 AA02 AA04 AB16 AC04 BG00 CB14 CB41 CB45 CC04

BASSR BCOSP BCOSR BCS30 4J100 AJ02R AL08P AL080 AL08R AM21R BA03R BA05R BA08R BA12R BA200 BA20R BA56R BC53R CAO4 CAO5 HE22 CC20 FA17

JA38

(

(:

公裁(4) 開特許 の会

特開2001-183836 (二) 格許田國公開報号

(P2001-183836A)

ダマンチルの国合単位及び酸に不安定な基を持つ皿合単

【糖求項1】 (メタ) アクリル酸ジヒドロキシー1ーア

特許額米の範囲

る樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化 【精求項2】 (メタ) アクリル殻ジヒドロキシー1ーア ジヒドロキシー 1 - アダマンチルの瓜合単位である請求

学増幅型ボジ型アジスト組成物。

ダマンチルの重合単位が、(メタ)アクリル酸3,5-

が、敵の作用でアルカリに可腐となる重合体を主体とす

位を有し、それ自身はアルカリに不裕又は姫俗である

(43)公開日 平成13年7月6日(2001.7.6)

602R 601 601 7/039 7/004 H01L 21/30 G03F 601 501

> 7/039 7 H01L 21/027

G03F (51) Int.Cl.

審査酬求 未離求 開求項の数5 OL (全9 頁)

(71) 出個人 600002093 (71) 出個人 645个坐工事核式会計	大阪府大阪市中央区北區4丁目5番33上谷 保別 上谷 保別 大阪市北元区等日出中3丁目1番88号 友化学工業株式会社内 諸島 街見	大阪市広元区春日山中3丁目1番38号 住文化学工業株式会社内(74)代型人 100052285 弁理士 久保山 隆 (912名)	用林貝に依く
(71)出國人	(72) 死明者 (72) 死明者	(74) 代理人	
特鼠平11-364728	平成11年12月22日(1999, 12, 22)		
(21)出資器号	(22) 加爾日		

(54) [発明の名称] 化学協園型ポツ型アジスト組成物

*不安定な基を持つ重合単位、例えば、下式(11)で示さ れる (メタ) アクリル殻2ーアルキルー2ーアダセンチ ルの重合単位、を有し、それ自身はアルカリに不裕又は 姫路であるが、敬の作用でアルカリに可辞となる重合体 を主体とする似脂、並びに散発生剤を含有する化学増幅

> に対する儘れ住に優れた化学増幅型ポジ型レジスト組成 【親盟】 略度、帰像度、基板への接着性などの各種レ ジスト性餡が良好であるとともに、特にアルカリ現像液 物を提供する。

独ジヒドロキシ−1−アダマンケルの伍合単位及び做に * [解決手段] 下式 (1) に相当する (メタ) アクリル

型ボン型レジスト組成物。

Ξ

9

R3 はアルキルを数す。 式中、R' 及びR' はそれぞれ水器又はメチルを接し、

テーマユード(参考) 2H025

タ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合 【請求項3】 敬に不安定な基を持つ重合単位が、(メ 単位を含む精求項1又は2記載の組成物。

項1配載の組成物。

ることが報告されている。

【精求項4】蚊做脂がさらに、ラクトン頃がアルキルで 置換されていてもよい (メタ) アクリロイロキシーァー ブチロラクトン及び無木マレイン做から遊ばれるモノマ 一の重合単位を有する間求項1~3のいずれかに配載の 【酢水項5】さらに、アミン類をクェンチャーとして含 育する請求項1~4のいずれかに記載の組成物。 [現明の詳細な説明]

0001

[発明の属する技術分野] 本発明は、半導体の微細加工 に用いられる化学増橋型のポジ型レジスト組成物に関す 5 to c 5 5.

[0002]

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組 リングラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折 限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短い g 袋、故長365mのi 段、故長248mのKrFエキ シャレーザーと、年々短波長になってきており、次世代 ほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に 用いられるリングラフィ用韓光光顔は、波長43 6 mmの の観光光版として、設長193mmのArFエキシャレー 成物を用いたリングラフィプロセスが採用されており、 ザーが有望視されている。

いので、AFFエキシマレーザー光に暴される時間はで きるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジスト [0003] ArFエキシャレーザー蘇光磁に用いられ るレンズは、従来の露光光版用のものに比べて野命が短 の態度を高める必要があることから、観光により発生す る敵の触媒作用を利用し、その敵により解裂する基を有 する協脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用い

[0004] ArFおキシャワーサー観光用のレジスト 香取を拵たず、またドライエッチング配性を拵たせるた に用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳 めに芳香頃の代わりに脂環式環を有するものがよいこと が知られている。このような樹脂として、D.C. Hofer,

校開2001-183836

3

1.9, No.3, 387-398 (1996) に記載されるような各種の 樹脂が知られている。また、S. Takachi et el, Journa タクリル数2-メチル-2-アダマンチルの瓜合体又は 共宜合体を化学増福型レジストの樹脂として用いた場合 には、2ーメチルー2ーアダマンチルが敵の作用により 解裂してポツ型に作用するとともに、高いドライエッチ ング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られ i of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, N 0.3, 475-487 (1996) や仲間平 9-73173号公仰には、メ Journal of Photopolymer Science and Technology, Vo 9

【0005】しかしながら、このような臨環式概を有す る胡蹈は、一般的に磔水性が高く、アルカリ性水溶液で ある現像液へのなじみが良好とはいえない。またKrF エキシャワーザー観光用レジストには、ポリピニルフェ ノールを主体とし、その水酸基の一部が酸の作用により 解裂する基で保護された樹脂が用いられるが、解像度を 上げるために敵解製品による保護事を上げると、疎水性 が上がり、現像液へのなじみが膨くなる。疎水性が上が って現像液へのなじみが膨くなると、現像が均一に行わ れず、パターンの寸法均一性に駆影響を及ぼしたり、現 像欠陥の原因となったりする。 2

[0006] 特朗平 10-274852号公朝には、化学増橋型 ポジ型アジスト超成物を構成する故障として、紅合単位 の一部にブチロラクトン技法を有するものを用いること により、また特間平 11-305444号公頼には、同じく幅型 アクリル数2ーアルキルー2ーアダマンチルの田合単位 とにより、それぞれ茲板への密着性が改良されることが 及び無木マレイン数の瓜合単位を有するものを用いるこ ポジ型レジスト超成物を構成する樹脂として、(メタ) 報告されている。

[0001]

30

[発明が解決しようとする联盟] 本発明の目的は、協盟 成分と敵発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシ トレーザーリングラフィに適した化学協信型のポジ型ト ジスト組成物であって、既度、帰保度、基板への接着性 などの各種レジスト性能が良好であるとともに、、特にア ルカリ現像後に対する個れ性に優れたレジスト組成物を 虚供することにある。

【0008】本発明者らは、上配特別平 10-274852号公 **報や特間平 11-305444号公復で開示した技術のほか、化** (メタ) アクリル型2ーアルキルー2ーアダマンチルの アダマンチルの血合単位を有する血合体を用いることに **虹合単位及び(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-**た、ヒドロキシスチレンの狙合単位及びメタクリル酸3 - ヒドロキシー1-アダマンチルの田合単位を含む協品 华増福型ポジ型レジスト組成物を構成する供服として、 より、やはり基仮への接着性が改良されることを見出 し、特凶平 11-238542号として怜酢出風している。ま \$

を用いた場合には、解像度や露光余裕度が向上すること

20

-2-

を見出し、物原平 11-28895 号として物料出版している。これらの知見をもとにさらに研究を重ねた結果、他間中にアダマンタン系の特定構造を有する抵性の高い宜合単位を存在させることにより、感度、解像度、基版への接着性などのレジストとしての課性間に優れるとともに、親未性が向上してアルカリ現像様に対する確れ性も改良されることを見出し、本効明を完成した。

【限盟を解決するための手段】すなわち本苑明は、(メタ)アクリル般ジにドロキシー1ーアダマンチルの気合 10単位及び般に不安定な基を料つ成合単位を有し、それ自身はアルカリに不符又は難辞であるが、殻の作用でアルカリに可符となる成合体を主体とする傾頭、並びに検充生剤を含有してなる化学均相型ポジ型レジスト組成物を生規能するものである。

[0010]

【税明の実施の影節】本規則の化学資福型ボジ型レジストを構成する規則は、(メク)アクリル位ジとドロキシー1ーアダマンテルの置合単位及び設に不安定な基を持つ置合単位を有し、それ自身はアルカリに不符又は顧符 20であるが、段の作用でアルカリに可符となる重合体を主体とする。ここで、(メタ)アクリル位ジとドロキシー1ーアダマンチルの重合単位は、下式(1)

$$\begin{array}{c|c}
CH_2-C & & \\
C=O & & \\
C=O & & \\
\end{array}$$
(1)

ä

【0012】(式中、R'は水森又はメチルを数寸)で数寸ことができ、典型的には、下式(Ie) 【0013】

樹脂中に導入することができる。

【0014】 (式中、R' は先に定義したとおりである) で示される (メタ) アクリル酸 3、5 - ジヒドロキシー1-アダマンチルの面合単位である。 【0015】式 (1e) の重合単位に導くためのモノマーである (メタ) アクリル酸 3、5 - ジヒドロキシー1-アダマンチルは、市場から入事できるが、また、1、 50

5-トリプロモアダマンタンを加水分解して1,
 6-トリヒドロキシアダマンタンとし、これをアクリル般、メタクリル般又はそれらのハライドと反応させることによっても製造できる。

ル、tertープトキシカルボニル及びtertープトキシカル 毎の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるもので ーイル (メバロニックラクトンから導かれる) 及び2-あることができる。それ自身はアルカリに不溶又は顧溶 はアルカリに不格又は顔溶であるが、彼の作用により一 酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することに 物の残害などが挙げられ、これらの基がフェノール性水 アルキルー2ーアダマンチルのような非芳香族環状化合 ロヘキシル、4ーメチルテトラとドロー2ーピロンー4 裏;テトラヒドロー2ーピラニル、テトラヒドロー2ー ボニルメチルのような4級炭素が酸素原子に結合する 安定な基としてより具体的には、例えば、tertープチ り解裂しうる保護基を導入したものでありうる。酸に不 カリ現像液に対して溶解抑止能を持つが、酸の作用によ 具体的には、フェノール骨格を有する単位やカルボキシ であるが、鮫の作用でアルカリに可溶となる藍合体は、 来から知られている敵の作用により解裂する各種の基で あり、本発明における酸に不安定な甚も、このように促 キシー1ーアダレンチパの国合耳位とともに、酸に不安 ルを一つのモノマーとする共真合を行うことによって、 する不飽和化合物、例えば、(メタ)アクリル酸エスラ 基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有 ポキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に、公知の保護 なる。これらの保護品は、フェノール位水殻品又はカル シ) エチァのようなアセターパ型の格:3ーメキンシク 1- (2-アセトキシエトキシ) エチル、1- (2-キシ) エチル、1ー(2ーメトキシエトキシ) エチル、 フリバ、1ーエトキシエチド、1ー(2ーメチバプロボ **小塔を有する単位のようなアルカリ可容性単位に、アル** 福型のボジ型アジメトに用いる質問は一般に、それ自身 定な基を持つ頂合単位を有する質合体を用いる。 化学用 【0016】本弱明では、(メタ) アクリル餃ジヒドロ 〔2−(1−アダケンタンカルポコルオキシ) エトキ (1ーアダタンチハオギジ) エトギシ] エチル及び1ー

の [0017] Arドエキシマレーザー成光用とするときは、2-アルキルー2-アダマンチルを耐に対して不安定な悲とし、例えば、(メタ) アクリル酸2-アルキルー2-アダマンチルの重合単位を抵開中に存在させることにより、Arドエキシマレーザー光に対する透過事が高いうえに、コントラストが高く、解保度に優れたものとなる。(メタ) アクリル酸2-アルキルー2-アダマンチルの重合単位は、具体的には下式(II) で表すことができる。

CH₂-C C=0 (II)

【0019】式中、R* は水素又はメチルを衰し、R* はアルキルを衰す。

0

(ロ) アーマーマーマーマーマーアーマーアルキルー2ーアタマンテルは、酸の作用により解裂するので、この単位は、レジスト酸の販光後のアルカリ密解性を高めるのに寄与し、既知生剤とともにこの単位を有するが問題を含有するレジストは、ボジ型に作用する。さらに、この(メタ)アクリル酸2ーアルキルー2ーアダマンチルの質合単位は、肥頂式原であるアダマンタンの合単位は、肥頂式原であるアダマンタンの合作により、レジストの透過率を確保し、またドライエッチング配性の向上に寄与する。式(II)中のR³ はアルキルであり、このアルキルは例えば、炭素数1~6程度であることができ、通常は直倒であるのが有利であるが、炭素数3以上の場合は分岐していてもよい。具体的なR³ としては、メチル、エチル、ロープロビル、インプロビル、ロープチルなどが挙げられる。

合単位などが挙げられる。ラクトン環がアルキルで置換 ルで置換されていてもよい (メタ) アクリロイロキシー せるのに好適な重合単位としては、ラクトン環がアルキ キシー1ーアダマンチルの重合単位及び、酸に不安定な イドとの反応により、製造できる。 チルは追称、2ーアルキルー2ーアダマンタノール又は ロラクトンの重合単位は、下式(111) で表すことがで た、任意に他の重合単位を有することもできる。並存さ キルー2ーアダマンチルの食合単位を有する樹脂はま 基を持つ重合単位、例えば(メタ)アクリル酸2-アル き、また띘水マレイン酸の皿合単位は、下式 (IV) で表 されていてもよい (メタ) アクリロイロキシーャープチ ソーンチョウクトンの国合耳宣令、熊米トフイン酸の国 その金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハラ である(メタ)アクリル殻2~アルギル~2~アダヤン 【0022】このような、 (メタ) アクリル酸ジヒドロ

> (4) 特別2001-183836 6

[0024]式中、R*は水素又はメチルを表し、R
、 R*及びR?は互いに独立に、水素又はアルキルを表す。R*、R*及び/又はR?がアルキルである場合、その炭素数は1~6程度であることができ、炭素数3以上の場合は直倒でも分核していてもよい。R*、R
。及び/又はR?で表されるアルキルの具体例としては、メチル、エチル、プロビル、プチルなどが挙げられる

8 チル 2, 2' -アゾビス (2-メチルプロピオネー 調整剤を存在させてもよい。 ーメトキシブチバのような有礙イオウ代合物などの概合 酸2ーエチルヘキシルや3ーメルカブトプロピオン酸3 われる。また必要に応じて、3ーメルカプトプロピオン ト)のようなアン化合物などの重合開始剤の存在下に行 一を招撲に招奪し、アンアスインプチロコトリパやジメ より製造することができる。この反応は通常、各モノマ を有する側周は、これらの各モノマーを用いた共重合に **キツーァーレチロシクトンや転火トフムン殻の組合単向** アルキルで買換されていてもよい(メタ)アクリロイロ 意にさらに他のモノマー、例えば、上記のラクトン環が 2ーアルキルー2ーアダマンチルの重合単位を有し、 安定な基を持つ重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸 ロキシー1ーアダマンチルの重合単位とともに、酸に不 【0025】以上のような、 (メタ) アクリル酸ジヒド

【0021】式(11)の重合単位に導くためのモノマー

ö â エトキシ) エチル、1-(2-アセトキシエトキシ) エ テトラヒドロー2ーフリル、1ーエトキシエチル、1ー 敵衆原子に結合する基、テトラヒドロー2ーピラニル、 はtertープトキシカルボニルメデルのような4級段素が たような、tortープチル、tortープトキシカルボニル又 の水殻基の一部を躱に不安定な基、例えば、先に例示し ピニル第の位置関係は特に限定されないが、一般には p のが有利である。ドドロキシステレンにおける木酘基と 位に加えてヒドロキシスチレンの監合単位を存在させる キシャワーガー爆光用ワジストに用いる場合は、この単 1-アダマンチルの重合単位を有する重合体をKrFエ シスチレンの重合単位を存在させる場合は、その単位中 ーヒドロキシスチレンであるのが有利である。ヒドロキ 【0026】一方、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシー (2ーメチハプロボキシ) エチグ、1ー(2ーメトキシ

すことができる。

[8100]

3-

1

粒に安定な基で保護されていてもよい。

ルビニルエーテルとの反応を行うことにより、ヒドロキ 公知の方法に即じた共宜合によって製造できる。具体的 [0027] このような、 (メタ) アクリル散ジヒドロ キシー 1 ーアダマンチルの瓜合単位とともにヒドロキシ には、 (メタ) アクリル酸ジヒドロキシー 1 ーアダマン ばアセトキシスチレンとを必須のモノマーとする混合物 後、敵又は塩基の作用により、アセチル基などの保護基 ンスチレン単位中の木酸基の一部を酸に不安定な基で保 腹することができる。また、ヨウ化アルキルとの反応を チルと、水酸基が保護されたヒドロキシスチレン、例え を脱船させて製造することができる。この後、上配した ような酞に不安定な基を導入する反応、例えば、アルキ **行うことにより、水殻基の一部にアルキルを導入するこ** スチレンの団合単位を存在させる場合も、この做脂は、 を溶媒に溶解し、先に述べたような血合則始剤の存在 下、任意に取合調整剤を用いてラジカル重合を行った

は、胡脂全体に対し、上記の(メタ)アクリル散ジヒド は、奶脂金体に対し、酸に不安定な基を有する重合単位 **ソ単位をも有し、主としてKrFエキツァレーザー靍光** KrFエキシをレーザー観光用とする場合は、樹脂全体 に対し、敵に不安定な基を有する重合単位を10~60 アクリル殻ジヒドロキシー1ーアダマンチルの重合単位 は、樹脂全体に対し、4~70モル%程度の範囲で存在 ず、主としてArFエキシャレーザー解光用とする場合 ロキシー1 ーアダマンチルの国合単位を20~70モル %程度とするのが有利である。また、ヒドロキシスチレ 用とする場合は、樹脂全体に対し、(メタ)アクリル酸 ジヒドロキシー1 ーアダマンチルの宣合単位を4~30 モル%程度とするのが有利である。一方、敵に不安定な 基を有する重合単位は、同じく做脂全体に対し、10∼ 80モル%程度の範囲で存在させるのが好ましい。 上記 を30~80モル%程度とするのが有利であり、同じく 【0028】本発明で用いる協脂においては、(メタ) させるのが好ましい。実質的に芳香族系の単位を含ま したようなArFエキシマレーザー魔光用とする場合 モル%程度とするのが有利である。

る数の作用で解裂する基を解裂させることになる。この 【0029】もう一つの成分である政路生剤は、その物 光や虹子線などの放射線を作用させることにより、その 物質が分解して飽を発生するものである。酸発生剤から 発生する酸が前配樹脂に作用して、その樹脂中に存在す 質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、

ような般発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機 **こロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物** などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙 [0030] ジフェニルヨードニウム トリフルオロメ タンスルホネート、4ーメトキシフェニルフェニルヨー へキサフルオロアンチモネート、4ーメト ンスルホネート、ピス (4-tertーブチルフェニル) ヨ ードニウム テトラフルオロボレート、ピス (4-tart ープチルフェニル) ヨードニウム ヘキサフルオロホス フェート、ピス (4ーtertーブチルフェニル) ヨードニ ウム ヘキサフルオロアンチモネート、ピス (4-tert キシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタ しブチルフェニル) ヨードニウム トリフルオロメタン スルボネート ドニウム

ロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサブ リフルオロメタンスルホネート、4ーメトキシフェニル ト、4ーメトキシフェニルジフェニルスルホニウム ト リフルオロメタンスルホネート、ロートリルジフェニル トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロプタンス ルホネート、ロートリルジフェニルスルホニウム パー フルオロオクタンスルホネート、2, 4, 6ートリメチ ルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタ ンスルホネート、4 -tertープチルフェニルジフェニル フルオロホスフェート、4ーフェニルチオフェニルジフ [0031] トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオ ルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム ト ジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネー スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、ロー スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4ー フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサ へキサフルオロアンチモネート、4ーヒドロキシー1ー ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンス **エニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、** い) チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、 フルオロアンチモネート、1 - (2 - ナフトイルメチ 4ーヒドロキシー 1ーナフチルジメチルスルホニウム 1- (2-ナフトイルメチル) チオラニウム

(トリクロロメチル) -1,3,5-トリアジン、2-5ートリアジン、2- (4-クロロフェニル) -4, 6 -メトキシー1-ナフチル) -4. 6-ピス (トリクロ [d] [1, 3] ジオキソランー5ーイル) ー4, 6ー [0032] 2-メチルー4, 6ーピス (トリクロロメ チル) -1, 3, 5ートリアジン、2, 4, 6ートリス ン、2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ピス(ト リクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン, 2- (4 **-ビス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジ** ロメチル) -1,3,5-トリアジン、2- (ベンゾ フェニルー4. 6ーピス(トリクロロメチル)ー1, 3, 3

イル トリスメタンスルホネート、2, 6ージニトロベ 4, 5ートリメトキシスチリル) -4, 6ーピス (トリ ル) -1, 3, 5-トリアジン、2- (2-メトキシス ソジケ ロートクエンスグボネート、2ードトロペンジ 4ージメトキシスチリル) -4, 6ーピス (トリクロロ メチル) ー1, 3, 5ートリアジン, 2ー (2, 4ージ ン、2 ー (4 ーペンチルオキシスチリル) ー4, 6 ービ ト)、2ーペンゾイルー2ーヒドロキシー2ーフェニル ラスンメントツァート)、1,2,3ースンガントリ エチル ロートルエンスルホネート (通称ローメチロー 2- (4-メトキシスチリル) -4, 6-ビス(トリク チリル) -4, 6-ピス(トリクロロメチル)-1, 3, 5ートリアジン、2- (4-ブトキシスチリル) -4。 ピス (トリクロロメチル) ー1, 3, 5ートリアジン、 6ーピス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジ **グ ロートグエンスグボネート、4ードトロペンジグ** メトキシスチリル) ー4. 6ーピス (トリクロロメチ ス (トリクロロメチル) -1, 3, 5-トリアジン、 [0033] 1ーペンソイル-1ーフェニルメチル ーマラドンメラボギーマ (追換人ンン人ンマット) ロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3,

9

2

p-トルエンスルホネート、

[0034] ジフェニル ジスルホン、ジーロートリル ン、アス (pートリルス/bt//b) ジアンメタン、アス 【0035】N- (フェニルスルホニルオキシ) スクシ ニルオキシ) フタルイミド、N- (トリフルオロメチル スルホニルオキシ) -5-1ルボルネン-2, 3-ジカ オキシ) ナフタルイミド、N- (10-カンファースル ジスケホン、ピス (フェニルスケホニル) ジアンメタ ツ、アス(4ークロロフェニかスルホニル)ジアンメタ シ) スクシンイミド、N – (トリフルオロメチルスルホ ルポキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルボニル ソ、アス (ツクロヘキツアスケボニル) ジアンメタン、 (ベンゾイル) (フェニルスルホニル) ジアソメタン、 ン、ピス (2、4ーキシリルスルホニル) ジアソメタ (4-tertーブチルフェニルスルホニル) ジアソメタ ンイミド、N- (トリフルオロメチルスルホニルオキ ホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

[0036]また、一般に化学増幅型のボジ型レジスト 組成物においては、塩基性化合物、物に塩基性含蜜素有 **概化台物、例えばアミン類を、クェンチャーとして添加** しい。 クェンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的 な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げ することにより、腐光後の引き置きに伴う敵の失活によ 5 性能劣化を改良できることが知られており、本発明に らいても、このような塩基性化合物を配合するのが好ま

9

いに独立に、水器、木酘基で国後されていてもよいアル し、R・・・ロオ校基で置換されていてもよいアルキル又ば はイミノを投す。 ここで、R!!~R!!で投されるアル ルキル又はアリールを殺し、 R¹³、R¹⁴及びR¹⁶は互 シクロアルキルを投し、Aはアルキレン、カルボニル又 霖、水散基で屋換されていてもよいアルキル、シクロア ~6程度であることができ、R・1~R・1・で安されるシク 0程度であることができる。また、Aで殺されるアルキ レンは、炭素数1~6程度であることができ、運倒でも キル及びRis~Risで扱されるアルコキシは、炭素数1 ロアルキルは、炭菜数5~10程度であることができ、 キル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを設 [0038] 式中、R!'及UR''は互いに独立に、水 分岐していてもよい。

い。また、クェンチャーとしての塩基性化合物を用いる 即止剤、他の樹脂、卵面括性剤、安定剤、吸料など、各 [0039] 本発明のレジスト組成物は、その金国形分 のレジスト組成物はまた、必要に応じて、増感剤、簡解 生剤を0.1~20瓜豊%の範囲で含有するのが好まし 最を抵準に、位間を80~93.9位最%、そして数据 場合は、同じくレジスト組成物の全団形分数を基準に、 0.01~5回点%の適田で合在するのが好ましい。 こ 面の添加物を少量含有することもできる。

[0040] 本発明のレジスト組成物は通常、上配の各 成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリ コンウェハーなどの茲体上に、スピンコーティングなど の常法に従って強布される。ここで用いる格利は、各成 3

[0037]

-9-

-9-

特別2001-183836

3

エチルセロンルプアセテート、メチルセロンルプアセテ 野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、 に均一で平滑な饱膜を与えるものであればよく、この分 単独で、又は2個以上組み合わせて用いることができ ケトン類、γープチロラクトンのような原状エステル類 ケトン、2ーヘブタノン及びツクロヘキサノンのような 乳放エチル、酢酸プチル、酢酸アミル及びピルピン酸エ ート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセ 分を熔解し、適当な乾燥迅度を有し、溶剂が蒸弱した移 などを挙げることができる。これらの俗剤は、それぞれ チルのようなエステル狙、アセトン、メチルインブチル レングリコールジメチルエーテルのようなエーテル質、 テートのようなグリコールエーテルエステル類、ジエチ 6

ラアンキョウムトドロキシド(過称コリン)の水筋液が 彼は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液で 脱保護器反応を促進するための加熱処理を行った後、ア には、パターコングのための概光処理が適され、ないた 用いられることが多い。 ウムヒドロキシドや (2ーヒドロキシエチル) トリメチ あることができるが、一般には、テトラメチルアンモニ **ルカリ民僚波で現像される。ここで用いるアルカリ民僚** 【0041】 掲年上に憧布され、乾燥されたフジスト限 20

ぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチ ラフィーにより求めた値である。 限定されるものではない。例中にある部は、特配ないか **ワンを摂印品として、ゲルパーミューションクロケトグ** に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら 【実施例】次に実施例を挙げて、本苑明をさらに具体的

バー2ーアダレンチバの合成) [0043]モノマー合成例1 (メタクリル殻2ーメチ

吸層を機縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタ チルアミン101gを仕込み、200gのメチルインプ 2ーメチルー2ーアダマンタノール83.1gとトリエ ルに対して1.5モル伯)を満下し、その後、菌温で約 クロリド78、4g(2ーメチルー2ーアダマンタノー チバケャンを加えて溶液とした。そこに、メタクリス酸 クリル酸2-メチルー2-アダャンチルを得た。 トリウム水溶液で洗冷し、続いて2回水洗を行った。有 10時間提押した。韓過後、有機層を5萬最%重模酸力

ルー2ーアダマンチルの合成) 2ーアダマンタノン31.1gにジエチルエーテル50 【0045】モノマー合成例2(メタクリル殻2ーエチ

-}-

た。有機層を鎮船した後、紋圧蒸留して、次式で示され 南下した。その虫虫の℃で2時間提择した後、10℃を 殷ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行っ 滴下した。滴下終了後、蛮温で約12時間提拌した。そ いように維持しながら、そこにエチルリチウムを1.1 の後、折出した無機塩を減別し、有機層を5重量%重複 6.2 g (2-アダマンタノンに対して1.2モル倍)を 超えないように指持しながらメタクリル数クロリド2 4モル/L機度で含むジエチルエーテル榕液200mlを gを加えて溶液とし、この溶液の温度が10℃を越えな るメタクリル殻2ーエチルー2ーアダチンチルを得た

シーィーブチロラクトンの合成) 【0047】モノマー合成例3(aーメタクリロイロキ

αープロモーγープチロラクトン100gとメタクリハ 式で示されるローメタクリロイロキシーャープチロラク g (αープロモーγープチロラクトンに対して3.0モ 加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6 して2.0モル倍)を仕込み、a-ブロモーy-ブチロ 数104.4g(αープロモーγープチロラクトンに対 浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を機構して、次 越過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶波で洗 ル併)を摘下し、その後、嘉温で約10時間提拌した。 ラクトンに対して 3 返責倍のメチバインプチバケトンを

[0048

ロラクトン共直合体の合成) ー1ーTダマンチル/aーメタクロイロキシーャーブチ 2ーアダマンチルノメタカリル殴3, 5ージヒドロキシ 【0049】樹脂合成例1(メタクリル酸2ーメチルー

30 トリルに、10gの1,4ージオキサンを加えて、開始 対して1モル%相当の2、2′・ーアソヒスインプチロニ して、モノマー溶液とした。一方、上配金モノマー量に れらにさらに、直合関数剤としての3ーメルカプトプロ 1:1(20.0g:11.4g:7.3g)で用い、こ メタクリル殴2ーメチルー2ーアダマンチル、メタクリ 0.12モル倍) 及び1, 4ージオキサンを40g沿台 融3,6-ジヒドロキシー1-アダマンチルに対して ピオン阪2ーエチルヘキシルを1.12g (メタクリル メタクロイロキシーγープチロラクトンをモル比2: ル殻3,5ージヒドロキシー1ーアダマンチル及びαー

> 却した後、大量のヘプタンと混合して重合物を沈澱さ 合物を沈澱させ、濾過した。これら溶解から再沈澱まで せ、協造した。次に、このウェットケーキを1。 4ージ を、70℃に昇겥した1,4-ジオキサン50gに2時 利溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液 の操作をもう1度繰り返して精製し、重量平均分子量約 オキサンに溶解し、それを大量のヘプタンと混合して質 関かけて並注し、その後5時間攪拌した。反応マスを吊 7,100、分散度1.6の共宜合体を得た。これを胡脂

剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液 対して1モル%相当の2, 2′ーアソビスインプチロニ 0.12モル倍)及び1、4ージオキサンを40g混合 ル殻 3、 5 ージヒドロキシー 1 ーアダマンチル及びo-5,600、分散度1.5の共竄合体を得た。これを樹脂 成例1と同様の精製操作を施して、重量平均分子量約 間かけて並注し、その後5時間提搾した。以下、樹脂合 を、70℃に昇温した1、4ージオキサン50gに2時 トリルに、10gの1、4ージオキサンを加えて、開放 八穀 3、 5-ジヒドロキシー 1-アダヤンチパに対して ロピオン除2ーエチルヘキシルを1.06g(メタクリ これらにさらに、重合開整剤としての3ーメルカプトプ 1:1(20.0g:10.8g:6.85g)で用い、 メタクリル殻2ーエチルー2ーアダセンチル、メタクリ して、モノマー溶液とした。一方、上記金モノマー量に メタクロイロキシーγープチロラクトンをモル比2:

並注し、その後5時間撹拌した。反応マスを冷却した ロイロキシーッープチロラクトンをモル比2:1:1

ロラクトン共国合体の合成) ー1ーアダマンチル/a-メタクロイロキシーv-ブチ 2ーアダヤンチルノメタクリル酸3, 5ージヒドロキシ 【0050】樹脂合成例2(メタクリル殻2-エチルー

トン共重合体の合成、比較用) アダマンチル/a-メタクロイロキシ-v-ブチロラク 2ーアダマンチゲノメタクリル数3ーヒドロギシー1ー 【0051】樹脂合成例3(メタクリパ殻2ーメチル-

した。次に、このウェットケーキをメチルインプチルケ 後、大量のヘプタンと混合して取合物を抗蔵させ、諸過 界値したメチバインプチバケトン50gに2時間かけて た。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、85℃に 8のメチルイソプチルケトンを加えて、開始和俗欲とし 相当の2、2′-アンビスインプチロニトリルに、10 とした。一方、上記全モノマー量に対して1.2モル% メチァインノチッケトンを40g加えて、キノター招演 八殻3ーにドロキシー1ーTダレンチバ及びaーメタク メタクリル殻2ーメチルー2ーTダマンチル、メタクリ トンに熔解し、それを大量のヘプタンと語合して概合物 (20.08:9.98:7.268) で用い、これらに

を沈殿させ、循過した。これら俗解から再沈殿までの操

約∰2001−183836

作をもう1度繰り返して特製し、重量平均分子量約1 1,000、分散度1.6の共適合体を得た。これを胡脂

アダマンチル/αーメタクロイロキシー γ ープチロラク 2ーアダャンチパノメタクリル数3ードドロギシー1ー トン共員合体の合成、共数用) 【0052】 樹脂合成例4(メタクリル酸2-エチルー

分散度1.8の共宜合体を得た。これを胡順Yとする。 し、その後5時間提择した。以下、樹脂合成例3と同様 これらのモノマー俗彼及び開始剤溶液を、85℃に昇塩 の2,2′ -アゾビスインプチロニトリルに、10gの とした。一方、上記全モノマー量に対して2モル%相当 メチグインプチグケトンや40g加えた、ポノター熔液 ロイロキシーャープチロラクトンをモル比2:1:1 ル殻 3ーヒドロキシー 1ーアダマンチル及びローメタク メタクリル殻2ーエチルー2ーアダヤンヂル、メタクリ の棟製操作を施して、重量平均分子量約11,200、 したメチルインプチルケトン50gに2時間がけて並往 メチラインプチラケトンや哲えて、配給烃径滾とした。 (20.0g: 9.5g: 6.85g) で用い、これらに

いてフジスト組成物を疑駁し、評価した空を掲げる。 それぞれの樹脂、及び以下に示す酸発生剤に及び口を用 【0053】水に、以上の桝間合成例1~4で得られた [0054] 酸発生剂

C:p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロ メタンスラキギート

D:p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロ オクタンスパポポート

以下の各成分を組合して溶解し、さらに孔径0.2μmの レッ素拠別型フィバターで協適した、フジスト彼や原収 [0055] 実施例1及び2並びに比較例1及び2

クエンチャー:ジシクロヘキシルメチルアミン 0.0075 部 放発生剤 (福畑及び量は表1に記載) 樹脂 (種類は表1に記象) [0056]

でベークして、厚さ 1,600人の有機反射防止膜を形成さ にて表1に示す温度 (150℃又は130℃) で60秒 焼後の腹厚が 0・3 9 μmとなるようにスピンコートし を適用して、接触角剤定装置(エルッ化学社製、エルタ 四プリスークした。 プリスーク後のフジスト膜に短篙米 **やたシリコンウェベーに、上い原以したワジスト後を朽** 溶剤 :乳酸エチル ゴニオメーター式)で接触角を測定し、結果を表1に示 た。 フジスト彼懿布後は、ダイフクトホットグワート上 ある"DUV-30-16"を整布し、2.1.5℃、6.0岁の条件 【0057】Brever 社製の有機反射防止機用組成物で

30 ハーに、ArFエキシァステッパー ((株)ニコン取の 【0058】また、こうしてレジスト胰を形成したウェ

[0061] は、外枠がクロム層(遮光層)で、その枠の内側にガラ 10 **ス面(透光部)をベースとしてライン状にクロム層(遮*** "NSR Arf"、NA=0.55、σ=0.6]を用い、腐光量を段階 的に変化させてラインアンドスペースパターンを観光し た。 腐光後は、ホットプレート上にて130℃で60秒 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド木裕族で 60秒間のパドル現像を行った。現像後のブライトフィ ールドパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方 法で契効感度及び解像度を聞べて、その結果を殺3に示 した。なお、ここでいうプライトフィールドパターンと 聞ポストエキスポジャーペークを行い、さらに2.38

ペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらに *光層)が形成されたレチクルを介した露光及び現像によ って得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドス その外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンであ

【0060】解像度: 実効感度の曝光量で分離するラ 【0059】 実効感度: 0.18 μmのラインアンドス インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。 ペースパターンが1:1となる露光量で投示した。

[扱1]

0.16 µm 30 mJ/cm 0.16 µm 0.16 µm 解像限 54 mJ/cm² 30 mJ/cm² 66 mJ/cm² **樹脂 散発生剤 ブザーク 接触角 実効配度** . 22° 28 80 150°C 130°C 130°C C (0.1群) D (0.2销) D (0, 2#5) C (0.1部) В × > ⋖ 1 3 比較例1 8 実施例1 <u>家</u>

封脂を用いたレジストをAFFエキシャレーザー億光に 適用した場合、比較例に比べて、感度及び解像度を損な したがって、現像液とのなじみが良好になり、線幅の均 [0062] 投1からわかるように、本苑明で規定する うことなく、レジスト始膜と水の接触角が小さくなる。 -住の向上や現像欠陥の低減に効果がある。

概光に適しており、それによって高い性値のレジストバ ドライエッチング耐性や磁度、解像度などのレジスト賭 在館も良好である。したがってこの組成物は、KFFエ 物は、レジスト勉膜としたときの観水性が高く、強酸と キシャレーザーやA r Fエキシャレーザーなどを用いた 木の接触角を小さくする。また茲仮への接着性に優れ、 ターンを与える。

レロントページの観ぎ

[発明の効果] 本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成

[0063]

大阪市北北区春日出中3丁目1番98号 住 **太化学工業株式会社内** (72)発明者 高田 佳幸

AB16 AC08 AD03 BE00 BE10 Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA09 AA14 BG00 CB10 CB14 CB41

THIS PAGE BLANK (USPTO)